propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

LIBRARY HAWAII

Postverlagsort Dresden

BAND 105 NOVEMBER 1943 HEFT 2

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

MAR 30 '45

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter besonderer Mitwirkung von

H. ERBRING MÜNCHEN, G. F. HÜTTIG PRAG, E. MANEGOLD DRESDEN, F. H. MÜLLER LEIPZIG, W. SCHEELE CELLE, G. SCHEIBE MÜNCHEN

herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
LEIPZIG

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON R. E. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON J. REITSTÖTTER, BERLIN

INHALT

Studiengesellschaft für angewandte Physik, Berlin.

Koch, K. M. (Wien), Der Zwischenzustand: normal- — supraleitend (mit 8 Abb.) . . 89

Aus dem Institut für Kolloidforschung und Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

Liesegang, R. Ed. (Frankfurt a. M.), Scheinoptik bei Kapillarerscheinungen, II. . . . 98

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala (Schweden).

Tiselius, A. (Upsala, Schweden), Studien über Adsorptionsanalyse, I. (mit 17 Abb.) 101

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig, Abteilung für angewandte physikalische Chemie.

Rögener, H. (Straßburg), Interferenzanordnung zur Messung der Diffusion in Flüssigkeiten (mit 7 Abb.) 110

Aus der Kolloidabteilung und der Abteilung für angewandte physikalische Chemie des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Verstraete, E. O. K. (Gent, Belgien, z. Z. Leipzig), und **Ingeborg Graßmann** (Leipzig), Über die Diffusionskonstante und die Teilchengröße des Saponins der weißen Seifenwurzel (Sapoalbin) (mit 2 Abb.). *[Nachträglich eingegangene Arbeit zum Wolfgang-Ostwald-Geburtstagsheft]* . . . 114

Aus dem Chemischen Laboratorium der Siemens-Planiawerke A.G. für Kohlenfabrikate, dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien und dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A.G.

Ragoss, A., U. Hofmann und **R. Holst,** Die Graphitierung von Thermax-Ruß (mit 2 Abb.) 118

Aus dem Laboratorium für Festigkeitslehre und Materialprüfung der Techn. Hochschule Bukarest (Rumänien).

Teodorescu, C. C. (Bukarest, Rumänien), Über das Quellen des Zementmörtels (mit 8 Abb.) 124

Aus dem Institut für Zellwollforschung, Berlin-Dahlem.

Broser, W., K. Goldstein und **H.-E. Krüger** (Berlin), Chemische Konstitution und Kolloidstruktur faserbildender vollsynthetischer Hochpolymerer, I. Chemische Konstitution, zwischenmolekularer Bindungszustand und Kolloidstruktur (mit 3 Abb.) . 131

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., ANN ARBOR, MICHIGAN, U.S.A.

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Wien.

Lepeschkin, W. W. (Wien), Molekulargewichte hochmolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen (mit 1 Abb.) 141

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Wien.

Lepeschkin, W. W. (Wien), Hochmolekulare Polymerisation niedermolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen . . . 144

Haller, R. (Riehen), Beiträge zur Aufklärung von Färbevorgängen 147

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld.

Dobrowsky, A. (Köln), Über Diffusionsgleichungen, ihre modellmäßige Darstellung und über Diffusionsversuche an Kieselgelen, III. Diffusion in begrenzten Räumen bei anfangs örtlich verschiedener Konzentration (mit 8 Abb.) 149

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Meyer, K. A. G. (Husum), Neue Arbeiten über Aerosole 1941—1942 (Staub, Rauch, Nebel) [Schluß] 160

Referate:

I. Grenzschichtforschung 166
III. Kolloidforschung 166
IV. Methoden, Apparate und Analyse. . 168
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie. 169
VI. Biochemie und Medizin. 169
VII. Technische Kolloidforschung 173

Bücherbesprechungen:

Küntzel, A., Gerbereichemisches Taschenbuch. 5., vollständig umgearbeitete Auflage.

Wolf, K. L., Theoretische Chemie. Eine Einführung vom Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre. Teil 3: Das gebundene Molekül.

Steinke, E. G., Anleitung und Protokollbuch für ein kleines physikalisches Praktikum.

Kieser, A. J., Handbuch der chemisch-technischen Apparate, maschinellen Hilfsmittel und Werkstoffe. Ein lexikalisches Nachschlagewerk für Chemiker und Ingenieure.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Straubel, R., Zur Geometrie der Kugelpackungen, II.

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XVI.

Tiselius, A., und L. Hahn, Studien über Adsorptionsanalyse, II.

Hermans, P. H., J. J. Hermans und D. Vermaas, Beiträge zur Theorie der Viskosität der Lösungen makromolekularer Substanzen, I., II. und III.

Lepeschkin, W. W., Molekulargewichte hochmolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen, III.

Stöckly, I. I., Über den Lösungszustand der Viskose.

Hoepfner, H., Über Strukturviskosität und Schaumvermögen des menschlichen Speichels.

Marcelin, A., Intercalare (eingeschaltete) Filme.

Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Continua, IX.

Karagunis, G., und P. Nikolaidis, Über das Verhalten von Antipoden an optisch aktiven Grenzflächen, II.

Ostwald, Wo., Über die Formen der Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße, besonders in Lösungen eukolloider Stoffe.

Schröter, G.-A., Die Einwirkung von Metallkarbonylen auf den Verlauf von Alkalizellulosereife.

Takei, M., Über den Lösungszustand der Hochpolymeren, III. Viskositätsmessungen an Viskoselösungen.

Roßmann, B., und E. Kayser, Viskositätsmessung an wässerigen Zucker- und Natriumphosphatlösungen.

Scheele, W., Zur Kenntnis der Rheometrie organischer Gläser. II. Mitteilung.

Marx, Th., und G. Wehner, Übermikroskopische Abbildung der Lamellenstruktur von Magnesiumhydroxyd.

Procopiu, St., Zur Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung und des Dichroismus der kristallinen Suspensionen und der kolloiden Lösungen.

Imre, L., Über die Anwendbarkeit der radioaktiven Indikatormethode zur Bestimmung der Oberfläche fester Körper, II.

Ziegenspeck, H., Über die längspolarisierte Fluoreszenz von Faserfärbungen.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist 5—6 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 18.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum **Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Manuskripte werden vom Schriftleiter sowie von folgenden Herren des Beirates entgegengenommen:

Prof. Dr. H. Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31; Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag II, Berggasse 3; Prof. Dr. E. Manegold, Dresden A 24, Langemarckstr. 66b; Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32; Dozent Reg.-Rat Dr. W. Scheele, Celle (Hannover), Kreuzgarten 52; Prof. Dr. G. Scheibe, München, Walther-von-Dyck-Platz 1.

Geschäftsführender Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß zukünftig bei allen für die Kolloid-Zeitschrift und die Kolloid-Beihefte eingesandten Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Knappe Zusammenfassungen am Schlusse der Arbeiten sind nach wie vor notwendig.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

This material is restricted in use and cannot be quoted by, nor in behalf of, propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

105. Band November 1943 Heft 2

Studiengesellschaft für angewandte Physik, Berlin.

Der Zwischenzustand: normal- — supraleitend.

Von K. M. Koch (Wien). (Eingegangen am 16. Juli 1943)

I.

1. Die Erkenntnis, daß man zur vollständigen Beschreibung der Supraleiterscheinungen einen Zustand annehmen müsse, der eine Art Mittelstellung zwischen dem normalen Zustand eines metallischen Leiters und dem vollen Supraleitzustand einnimmt, wurde erstmalig von R. Peierls[1]) im Jahre 1936 formuliert. Glaubte Peierls annehmen zu müssen, daß es sich hierbei um eine besondere dritte Phase handle, so vertrat F. London[2]) in einer 1937 erschienenen Arbeit die Auffassung, daß der Zwischenzustand eher durch die Annahme mikroskopischer Bereiche, die voll supraleitend und durch normalleitende Bereiche voneinander getrennt sind, zu erklären sei. Diese Auffassung ist denn auch weiterhin von den verschiedensten, vor allem englischen Autoren verfochten und weiter entwickelt worden. Die deutsche Literatur hat seltsamerweise von diesem Problem bis jetzt fast gar keine Notiz genommen. Erst 1941 hat K. M. Koch[3]) gezeigt, daß man mit Hilfe des Zwischenzustandes gewisse abweichende Erscheinungen, die in Hohlkörpern auftreten, deuten kann. Seither hat auch M. von Laue[4]) zu dieser Frage mehrfach Stellung genommen, während E. Justi[5]) die experimentelle Erforschung des Zwischenzustandes in Angriff genommen hat.

2. Es ist kaum möglich, das Wesen und die Bedeutung des Zwischenzustandes N—S kürzer und klarer darzulegen als durch eine Wiedergabe der Tatsachen, die zur Einführung dieses Begriffes geführt haben. Bekanntlich verhält sich ein Sl. im Magnetfeld so, als ob er die Permeabilität $\mu = 0$ (absoluter Diamagnetismus) hätte, d. h. das äußere Feld wird aus dem Innern des Sl. restlos verdrängt (Fig. 1). Am übersichtlichsten

Fig. 1. Supraleitende Kugel im homogenen Magnetfeld.

werden die Verhältnisse, wenn man einen kugelförmigen Versuchskörper in ein homogenes Magnetfeld bringt. In diesem Falle kann man zunächst für $\mu \neq 0$ die Feldverteilung außer- und innerhalb des Körpers berechnen; man erhält dann für die Feldstärke am Umfang der Kugel $H_u = 3/(2 + \mu) \cdot H_0 \sin \vartheta$ (ϑ der Winkel des Radiusvektors mit der Feldrichtung). Für die in einer engen, zum Feld parallelen Bohrung zu messende „innere" Feldstärke H_i erhält man dagegen $H_i = 3/(2 + \mu)$. H_0, die Magnetisierung bedingt also ein homogenes Zusatzfeld. Setzt man nun $\mu = 0$, so gibt das $H_u = 3/2$. $H_0 \sin \vartheta$, $H_i = 3/2\, H_0$. Nun haben de Haas und Guinau[6]) die Feldstärke am Äquator einer sl. Kugel für verschiedene Feldstärken gemessen und sehr genau $3/2\, H_0$ erhalten. In einer dünnen, axialen Bohrung erhielten sie allerdings zu ihrem Erstaunen die Feldstärke Null. Für diesen Befund gab es nur eine Deutung, nämlich die, daß der Diamagnetismus der sl. Kugel durch einen makroskopischen, an der Oberfläche fließenden Strom zu erklären sei, der das äußere Feld im gesamten Innenraum der Kugel aufhebt. Nach außen hin ist die Wirkung dieses Makrostromes dieselbe wie die einer Mikromagnetisierung gemäß $\mu=0$. Indem de Haas und Guinau die äußere Feldstärke schrittweise steigerten, erhielten sie für H_{Aqu} die in Fig. 2 gezeigte, mit $\operatorname{tg} \varphi = 3/2$ ansteigende Linie OA. Nun gibt es bekanntlich eine „kritische" Feldstärke H_k (manchmal auch als Schwellenwert bezeichnet), bei deren Überschreitung der sl. Zustand zerstört wird. Im nl. Zustand ist $\mu \approx 1$, in Übereinstimmung damit geben die Messungen von de Haas und Guinau (BC in Fig. 2) von einer bestimmten Feldstärke ab $H_{Aqu} = H_0$. Es ist nun recht einleuchtend, daß der Übergang von $\mu = 0$ zu $\mu = 1$ nicht unstetig erfolgt und die Messungen zeigen tat-

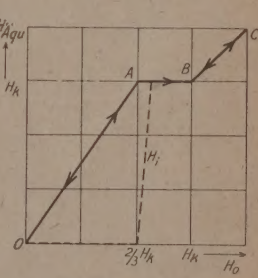


Fig. 2. Feldstärke am Äquator einer supraleitenden Kugel im Magnetfeld H_0.

[1]) R. Peierls, Proc. Roy. Soc. London (A) **155**, 613 (1936).
[2]) F. London, Une conception nouvelle de la supraconductibilité (Paris 1937).
[3]) K. M. Koch, Z. Physik **118**, 1 (1941).
[4]) M. v. Laue, Physik. Z. **43**, 274 (1942).
[5]) E. Justi, Physik. Z. **43**, 130 (1942); Ann. d. Phys. (5) **42**, 84 (1942).
[6]) W. J. de Haas und O. A. Guinau, Physica **3**, 182 und 534 (1936).

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

sächlich, daß zwischen $H_{Aqu} = 3/2\ H_0$ und $H_{Aqu} = H_0$ ein Verbindungsstück, (AB), liegt, auf dem H_{Aqu} konstant bleibt. Dieses Verbindungsstück kann — und das war der Ausgangspunkt für Peierls und London — nur so erklärt werden, daß man einen allmählichen Übergang von $\mu = 0$ zu $\mu = 1$ annimmt. Aus $H_{Aqu} = 3/(2 + \mu)\ H_0 =$ konstant läßt sich der jedem Punkt von AB entsprechende Wert von μ berechnen. Diesen Zustand des Sl., der somit durch $0 \leq \mu < 1$ gekennzeichnet ist, nennt man seit London den Zwischenzustand.

Für die Londonsche Hypothese einer Mikrostruktur des Zwischenzustandes spricht der Verlauf, den die Meßresultate für die Feldstärke in der axialen Bohrung aufweisen. Mit dem Einsetzen des Zwischenzustandes springt H_i ziemlich übergangslos von $H_i = 0$ (Makrostrom) auf $H_i = H_{Aqu}$, wie wir es bei einer Mikromagnetisierung wegen der Stetigkeit der Tangentialkomponente an der Grenzfläche erwarten müssen.

Der Punkt A in Fig. 2, bei dem der Übergang vom Makrostrom zum Zwischenzustand einsetzt, entspricht $H_0 = 2/3\ H_K$, somit ist $H_{Aqu} = H_K$. Das ist nun recht merkwürdig, daß der makroskopische Sl.-Zustand zerstört wird, wenn die kritische Feldstärke an einer schmalen, begrenzten Zone des Versuchsobjektes überschritten wird. M. v. Laue hat versucht, diesen Sachverhalt durch thermodynamische Überlegungen zu begründen, die aber kaum restlos überzeugend wirken. Wir werden später (Abschnitt VI) sehen, daß dieser Sachverhalt eine deutliche Parallele im Verhalten der Überstrukturen gegenüber Deformationen hat. Im übrigen ist die Kinetik dieses Übergangs vom Makro- zum Mikrozustand noch recht ungeklärt, einige Züge dieses Problems werden uns noch beschäftigen. Der weitere Ablauf der Dinge nach Zerstörung des Makrostromes ist aber ganz klar: an der Oberfläche der Mikrobereiche herrscht überall die Feldstärke $H_i = 3/(2 + \mu)\ H_0$, und die Verteilung der Bereiche bzw. der aus ihr sich ergebende Wert der Permeabilität muß sich bei weiterer Steigerung von H_0 immer so einstellen, daß $H_i = H_K$ bleibt.

Der Feldstärkenwert, bei dem der Zwischenzustand einsetzt, ist durch die Veränderung bestimmt, die das äußere Feld durch die Einbringung des Sl. erfährt, mithin durch den Entmagnetisierungskoeffizienten N. Wegen $H_{Aqu} = (1—N)\ H_0$ ist der Zwischenzustand je nach dem Wert von N mehr oder weniger ausgedehnt. Für die Kugel ist $N = 1/3$, für ein Rotationsellipsoid ist $N \gtrless 1/3$, je nachdem ob $a \gtrless b$. Der Grenzfall des flachen Ellipsoids ist die unendlich ausgedehnte Platte mit $N = 1$, bei der der Zwischenzustand schon bei den kleinsten Feldstärken einsetzt. Der unendlich lange Zylinder (Achse // H) ergibt sich als Grenzfall des langgestreckten Ellipsoids mit $N = 0$, hier erfolgt also der Übergang S—N theoretisch ohne Zwischenzustand.

3. Das Zustandekommen des makroskopischen Abschirmstromes beim Einbringen eines Sl. in ein Magnetfeld ist aus klassischen elektrodynamischen Gesetzen ohne weiteres verständlich. Schematisch läßt sich das so zeigen: In der Induktionsgleichung $L\,dJ/dt + RI = -d\Phi/dt$ fällt beim Sl. das Glied mit R weg, der Rest läßt sich nach der Zeit integrieren und liefert: $LI = -\Phi$. Das heißt aber einfach: der vom Induktionsstrom erzeugte magnetische Kraftfluß LI ist dem primären Fluß entgegengesetzt gleich. Bringen wir aber den Versuchskörper noch im nl. Zustand in das Magnetfeld, so laufen sich die Induktionsströme im Ohmschen Widerstand tot. Wird nun nachträglich durch Abkühlung der sl. Zustand hergestellt, so ist nicht einzusehen, daß sich jetzt etwas ändern sollte. Um so überraschender wirkt die 1933 von Meissner und Ochsenfeld[7]) gemachte Beobachtung, daß beim Übergang $N \rightarrow S$ im konstanten, also schon vor dem Übergang eingeschalteten Magnetfeld sich genau dieselbe Feldverteilung einstellt, wie sie beim Einschalten des Feldes im sl. Zustand entsteht. Man hat lange Zeit geglaubt, daß dieser Effekt, der als Meissner-Ochsenfeld-Effekt in der Literatur eingegangen ist, durch keinen klassischen Mechanismus erklärbar sei. Wir werden nachher (Abschnitt IV) sehen, daß gerade die Vorstellung eines Zwischenzustandes zu einer fast als trivial zu bezeichnenden Deutung dieses Effektes führt.

Die Analyse des Meissner-Ochsenfeld-Effektes an Hand der Messungen von de Haas und Guinau liefert aber noch ein bisher ziemlich unbeachtet gebliebenes Resultat. Kühlt man nämlich (vgl. Fig. 3) die Kugel im konstanten Magnetfeld H_0 ab, so steigt die am Äquator gemessene Feldstärke von der Temperatur an, für die H_0 die kritische Feldstärke ist, an, d. h. wir erhalten den Zwischenzustand mit $0 < \mu < 1$. Genau bei der Temperatur, für die $H_0 = 2/3\ H_K$

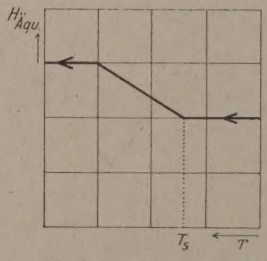


Fig. 3. Feldstärke am Äquator einer Kugel, die im konstanten Magnetfeld H_0 unter den Sprungpunkt abgekühlt wird.

[7]) W. Meissner und R. Ochsenfeld, Naturwiss. **21**, 787 (1933).

ist, hat H_{Aqu} den Wert $3/2\ H_0$, entsprechend $\mu = 0$ erreicht und bleibt von jetzt an konstant. H_i, in der axialen Bohrung gemessen, steigt zunächst ganz parallel mit H_{Aqu}, wie es nach der Stetigkeitsforderung von H_{tang} sein muß, steigt aber noch weiter, wenn H_{Aqu} bereits seinen höchsten Wert erreicht hat. Man kann annehmen, daß dieser weitere Anstieg von H_i auf sekundären Effekten beruht und H_i im idealen Fall nur bis $3/2\ H_0$ anwachsen würde. Damit ist aber noch nicht der Ausgangszustand, den wir beim Einbringen des schon supraleitenden Körpers beobachtet haben, hergestellt, denn dieser würde ja $H_i = 0$ erfordern. Es hat also den Anschein, als ob die bei der Überschreitung von H_k eingeleitete Aufspaltung des Supraleiters in Mikrobereiche nicht wieder rückgängig gemacht werden könnte. Wir werden später sehen, daß dies nicht ganz stimmt und daß die Dinge überhaupt etwas verwickelter liegen, als man ursprünglich angenommen hatte. Das eine wollen wir uns aber jetzt schon klar machen, daß die hier festgestellten Verhältnisse an der Reversibilität des Übergangs $N \rightleftharpoons S$ im Sinne der Thermodynamik nichts ändern, da es bei dieser nur auf die Verdrängung des Magnetfeldes an sich ankommt, wobei es gleichgültig ist, ob diese durch einen Makrostrom oder durch viele Mikroströme bedingt ist.

4. Akzeptieren wir die Vorstellung des Zwischenzustandes als eines Gemenges von normal- und sl. Bereichen, so ist es klar, daß auch der Ohmsche Widerstand einen Mittelwert zwischen Null und ϱ_n, dem Widerstand im nl. Zustand, aufweisen wird. Ebenso wird man verstehen können, daß der Widerstand im Zwischenzustand unter Umständen eine Anisotropie aufweist, die dadurch erklärt werden kann, daß die sl. Bereiche in einer Richtung noch teilweise zusammenhängen, während sie in einer anderen schon ganz getrennt sind. Derartige Verhältnisse treten vor allem im Magnetfeld auf und erklären sich, wie wir später sehen werden, aus den dynamischen Verhältnissen bei der Entstehung der Mikrobereiche.

Schließen wir diesen Abschnitt noch mit der Feststellung, daß über Größe und Form der sl. Mikrobereiche bis jetzt alle Angaben fehlen. Aus Gründen, die im V. Abschnitt zur Erörterung gelangen, ist kaum anzunehmen, daß es irgendwie gelingen wird, die sl. Bereiche in der Grundmasse des Metalls sichtbar zu machen. Wir sind also nur auf indirekte Wege zur Erschließung der Mikrostruktur angewiesen und selbst da sind, wie aus dem nächsten Abschnitt ersichtlich, große Schwierigkeiten zu überwinden.

II.

Vor etwas mehr als Jahresfrist hat E. Justi (loc. cit.) eine Entdeckung gemacht, die zuerst den Anschein erweckte, als wäre mit ihr ein Weg zur unmittelbaren Erforschung des Zwischenzustandes gefunden. Die Versuchsanordnung war der bei der Entdeckung des Barkhausen-Effekts verwendeten nachgebildet: eine zylindrische Probe eines Sl. (bei den ersten Versuchen war dies ein NbN-Präparat, das wegen seines hohen Sprungpunktes ein Experimentieren in flüssigem Wasserstoff erlaubte), war von einer Induktionsspule umgeben (Fig. 4), die an einen Verstärker mit

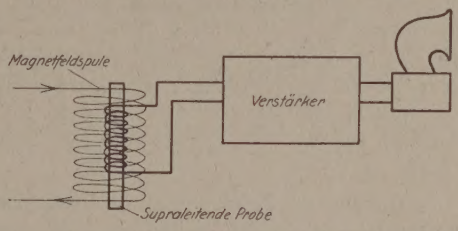


Fig. 4. Versuchsanordnung zum Nachweis der Umlagerungsgeräusche nach Justi.

angeschaltetem Lautsprecher angeschlossen war. Näherte man der Probe einen Magneten, so war im Lautsprecher ein prasselndes Geräusch zu hören, das größte Ähnlichkeit mit dem Barkhausen-Geräusch aufwies. Trotz ihres qualitativen Charakters zeigten die Versuche sofort, daß der Effekt nur dann auftrat, wenn der Sl. durch das Magnetfeld in den Zwischenzustand gebracht wurde. War die Temperatur so tief, daß das Magnetfeld nicht mehr zur Zerstörung des Makrozustandes ausreichte, so blieb jedes Geräusch aus. Nun wurde die Versuchsanordnung dadurch ergänzt, daß neben dem Lautsprecher ein Schleifenoszillograph zur Registrierung des Effekts verwendet wurde, dabei wurde auch die Stärke des den Effekt auslösenden Magnetfeldes gleichzeitig mitregistriert. Vor allem aber wurde eine Probe von kugelförmiger Gestalt verwendet, bei der Anfang und Ende des Zwischenzustandes scharf definiert sind. Die Versuche zeigen, daß bei ansteigendem Magnetfeld das Einsetzen und Aufhören des Effekts ziemlich genau mit den Feldstärkenwerten zusammenfällt, die den Zwischenzustand begrenzen. Bei abnehmendem Magnetfeld setzt der Effekt fast genau mit $H_0 = H_k$ ein, allerdings klingt er noch lange nach Unterschreitung von $2/3\ H_k$ nach. Dieses letztere Beobachtungsergebnis ist aber, wenn man die bekannten Hysteresis- und Relaxationserscheinungen in Betracht zieht, nicht sehr überraschend; man kann ruhig annehmen, daß in diesem Fall der Zwischenzustand tatsächlich trotz Unterschreitung der kritischen Feld-

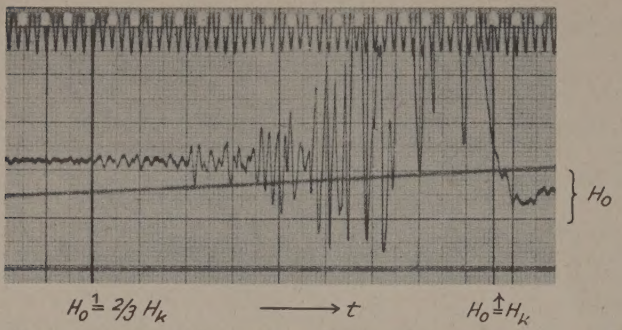


Fig. 5. Aus einem Oszillogramm der Umlagerungsgeräusche beim Übergang S—N.

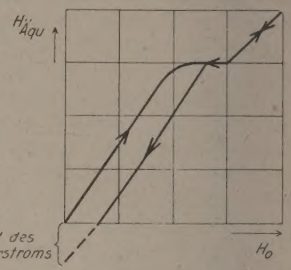


Fig. 6. Feldstärke am Äquator einer supraleitenden Hohlkugel im Magnetfeld H_0.

stärke noch andauert und die Herstellung des Endzustandes nur mit großer Verzögerung erfolgt. Die Verknüpfung des Justischen Effektes mit dem Zwischenzustand kann also kaum bezweifelt werden.

Wesentlich ungeklärter und unbefriedigender stehen die Dinge, wenn die Deutung der Oszillogramme hinsichtlich Frequenz und Amplitude versucht wird. Es sieht nicht so aus, als ob man die einzelnen Zacken der Oszillogramme (Fig. 5) Einzelimpulsen zuordnen könnte, die der Zerstörung oder der Wiederbildung eines sl. Mikrobereiches entsprechen, wie man es in einiger Analogie zum Barkhausen-Effekt erwartet hätte. Eher handelt es sich, wie auch Justi angenommen hat, um makroskopische Zustandschwankungen des Gesamtkörpers, die aus dem Widerstreit der thermischen und magnetischen Effekte resultieren. Wenn somit diese Oszillogramme auch noch nicht den erhofften Aufschluß über Größe und Zahl der Mikrobereiche im Zwischenzustand liefern, so ist ihre Bedeutung für die weitere Erforschung dieses Zustandes doch nicht zu unterschätzen. Man darf hoffen, daß durch die Justischen Versuche eine Methode in die Supraleitforschung eingeführt worden ist, deren Tragweite selbst für das Problem des Ferromagnetismus noch nicht ganz ausgeschöpft ist, und die sicher noch einer weitgehenden Verfeinerung zugänglich ist.

III.

Die Annahme, daß man in der Beschreibung des sl. Zustandes zwischen Makro- und Mikrozuständen unterscheiden müsse — wobei die Kinetik dieser Zustände noch einer näheren Erörterung bedarf (vgl. Abschnitt V) — findet eine gewichtige Stützung durch die Analyse von Erscheinungen, die an Hohlkörpern, insbesondere an Hohlkugeln, beobachtet worden sind. Bringt man eine Hohlkugel (derartige Versuche sind von Shalnikov[8]) angestellt worden) im sl. Zustand in ein Magnetfeld, so verhält sie sich völlig wie eine Vollkugel, d. h. sie umgibt sich gemäß dem Induktionsgesetz mit einem makroskopischen Abschirmstrom, und wir messen an ihrer Oberfläche genau die Feldverteilung, die wir erwarten müßten, wenn der gesamte Raum von Materie mit der Permeabilität 0 ausgefüllt wäre. (Also am Äquator $H_{Äqu} = 3/2\ H_0$, am 60. Parallelkreis, —[$\sin\vartheta = 1/2$]—, $H_{60} = 3/4\ H_0$). Auch der Übergang $S \rightarrow N$ bei Überschreitung von $H_0 = 2/3\ H_k$ gestaltet sich nur unwesentlich anders als bei der Vollkugel (Fig. 6). Leider hat Shalnikov Messungen im Hohlraum, die sehr aufschlußreich sein müßten, unterlassen. Leitet man aber, nach erfolgter Zerstörung des Sl.-Zustandes durch ein überkritisches Feld wieder den Übergang $N \rightarrow S$ ein, indem man das Feld schrittweise unter H_k senkt, so führen die Messungen der Feldstärkenwerte am Äquator sowohl als auch am 60. Parallelkreis zu dem Resultat, daß nunmehr nur mehr eine schmale Zone am Äquator voll supraleitend wird. Beim Abschalten des Magnetfeldes bleibt auch tatsächlich ein Dauerstrom zurück, wie man ihn sonst in ringförmigen Versuchskörpern beobachtet.

Dieses Beobachtungsergebnis wird nun, wie ich an anderer Stelle gezeigt habe (loc. cit.), durchaus verständlich, wenn man von der Vorstellung eines Mikrozustandes mit einigermaßen gleichmäßig verteilten sl. Mikrobereichen in einer nl. Grundmasse ausgeht. Die magnetischen Verhältnisse im Hohlraum, in der Wandung und in der Umgebung einer homogen mit $\mu = 0$ magnetisierten Hohlkugel sind nach den von R. Gans gegebenen Potentialansätzen leicht zu berechnen und liefern für $0 < \mu < 1$ das Resultat, daß die „innere" Feldstärke, das ist aber im vorliegenden Fall nichts anderes als die zwischen den sl. Mikrobereichen auftretende Feldstärke, wie sie sich aus der Verdrängung des Feldes aus dem Innern

[8]) A. Shalnikov, J. Phys. USSR. 2, 447 (1940).

der Bereiche ergibt, in der Nähe des Poles ein Vielfaches der äußeren Feldstärke H_0 wird, während sie in Äquatornähe den Wert H_0 kaum überschreitet. Eine derartige homogene Verteilung der sl. Mikrobereiche in der Wandung einer Hohlkugel ist also nicht existenzfähig, da in Polnähe schon bei einer ganz geringen Dichte der Bereiche H_k überschritten wird. Wenn also bei fortschreitender Abnahme von H_0 in der ganzen Wandung sl. Bereiche entstehen, so werden die in Polnähe entstehenden sofort wieder vernichtet, während am Äquator ihre Bildung fast unbehindert so lange fortschreiten kann, bis sie den ganzen Querschnitt ausgefüllt haben.

Wir können somit in dem Ablauf der Vorgänge in der Hohlkugel einen indirekten, aber recht überzeugenden Nachweis der Mikrostruktur im Sl. sehen. Zu dem gleichen Schluß führt auch die Analyse der Verhältnisse in einem sl. Ring, die überdies aber auch zu dem Resultat führt, daß Makro- und Mikrozustand nebeneinander bestehen können. Einen eingehenderen Bericht über diese interessanten Untersuchungen müssen wir uns hier, — um nicht zu sehr in die Breite zu geraten —, versagen.

IV.

Die aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial gewonnene Überzeugung, daß in den Übergang $N \rightleftharpoons S$ immer ein Mikrozustand als Zwischenglied eingeschaltet ist, führt uns nun zu einer weiteren grundsätzlichen Problemstellung. Vor allem könnte man angesichts dieses Sachverhalts auf den Gedanken kommen, daß der Übergang N—S eine Art Ausscheidungsvorgang ist, ein Gedanke, den man ja schon auf das parallel laufende Problem des Ferromagnetismus angewendet hat. Ein solcher Prozeß geht aber gewöhnlich von Keimen aus, und wir wollen nun zusehen, ob mit dem Übergang N—S irgendwelche Erscheinungen verbunden sind, die die Annahme von Keimen rechtfertigen. Tatsächlich beschreibt Justi[9]) eine Erscheinung, die zweifellos in diesem Sinn auszulegen ist. Eine bestimmte NbN-Probe wurde, in flüssigem Wasserstoff abgekühlt, zum erstenmal bei 16° abs. supraleitend. Ließ man durch Erhöhung des Dampfdrucks die Temperatur steigen, so blieb die Probe bis zum Siedepunkt des H_2 bei Atmosphärendruck, das sind 20,4° abs., supraleitend. Beim Herausheben aus dem Wasserstoffbad zeigte die Probe fast augenblicklich den vollen Ohmschen Widerstand. Tauchte man sie nunmehr zum zweitenmal in den siedenden Wasserstoff, so wurde sie sofort, also diesmal schon bei 20,4°, supraleitend. Neuere Messungen zeigen, daß die Erwärmung der Probe beim Herausnehmen aus dem Wasserstoff bis auf 60° ansteigen kann, ohne daß die Fähigkeit, bei 20,4° supraleitend zu werden, zerstört würde. Schon in der ersten Mitteilung über diese Erscheinung hat Justi auf die auffallende Analogie hingewiesen, die sie mit den Beobachtungen von Goetz[10]) an Metallschmelzen aufweist und die von Goetz auf die Persistenz von Kristallkeimen zurückgeführt werden. Andererseits hat Shoenberg[11]) an sehr reinem sl. Aluminium ausgeprägte Unterkühlungserscheinungen beobachtet, die ausbleiben, wenn die vorhergehende Zerstörung des Supraleitzustandes nicht vollständig genug war. Es spricht also auch diese Erscheinung deutlich für die Mitwirkung von Keimen beim Übergang $N \rightarrow S$.

Die Vorstellung, daß der Supraleitzustand sich in Keimen vorbereitet, die zuerst zu Mikrobereichen anwachsen, ehe der Körper als Ganzes supraleitend wird, führt uns nun, wenn wir sie nur anschaulich genug fassen, zu einer ganz überraschend einfachen Deutung des Meissner-Ochsenfeld-Effekts. Denken wir uns der Einfachheit halber einen solchen Keim als langgestreckten Zylinder, dessen Achse parallel zu den Kraftlinien ist (wir werden gleich sehen, daß dies keine unberechtigte Spezialisierung bedeutet), und fragen wir uns nun, was zu erwarten ist, wenn dieser Keim auch in die Dicke wächst. Man sieht sofort ein, daß mit diesem Dickenwachstum eine Zunahme des magnetischen Kraftflusses durch den Querschnitt verbunden ist, dies löst aber notwendigerweise einen Induktionsstrom aus, dessen Magnetfeld das primäre Feld im Inneren des Mikrobereiches gerade aufhebt[12]). Sobald also die Mikrobereiche den gesamten Querschnitt des Versuchskörpers ausfüllen, ist auch das magnetisch Feld durch diesen Mechanismus aus ihm verdrängt. Machen wir uns nun noch klar, daß das Magnetfeld bei der Entstehung der Bereiche auf ihre Oberfläche einen Druck senkrecht zur Kraftlinienrichtung von der Größe $H^2/8\pi \cdot df$ ausübt, so verstehen wir, daß zu Anfang die Entstehung langgestreckter Bereiche, wie wir sie oben angenommen hatten, bevorzugt sein wird. Wir haben schon früher darauf hingewiesen, daß die Widerstandsmessungen im Zwischenzustand für die Existenz der-

[9]) G. Aschermann, E. Friedrich, E. Justi, J. Kramer, Physik. Z. **42**, 349 (1941).

[10]) A. Goetz, Physiol. Rev. **35**, 193 (1930).

[11]) D. Shoenberg, Proc. Cambr. Phil. Soc. **36**, 84 (1940).

[12]) Da hier die Selbstinduktion veränderlich ist, muß die Induktionsgleichung $d(LJ)/dt = -d\Phi/dt$ geschrieben werden. Dies liefert aber bei der Integration doch wieder $LJ = -\Phi$, also den Abschirmeffekt.

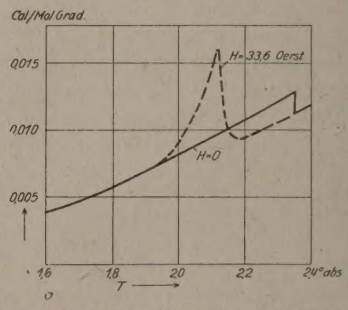
artiger nadelförmiger Bereiche zu sprechen scheinen. Leider ist die Sachlage durch das Zusammenwirken mehrerer Faktoren etwas verdunkelt, so daß keine quantitativen Schlüsse möglich sind. Die Bildung eines Mikrobereichs vom Volumen V ist nach diesen Ausführungen mit der mechanischen Arbeit $H^2/8\pi \cdot V$ verbunden, das ist aber gerade der Energiebetrag, der in die thermodynamischen Überlegungen eingeht.

Nun bleibt nur noch eine Frage übrig, die wir zur Abrundung des Bildes noch in Kürze erörtern wollen. Wir haben früher darauf hingewiesen, daß die Versuchsergebnisse nicht klar erkennen lassen, ob die Mikrobereiche bei fortschreitender Abkühlung verschmelzen oder getrennt bleiben. Es besteht einiger Anlaß zu der Vermutung, daß eine solche Verschmelzung eines äußeren Anstoßes bedarf, genauer gesagt, daß hierzu die Zufuhr einer, wenn auch äußerst kleinen Auslösungsenergie erforderlich ist. Es ist aber vielleicht nicht ganz überflüssig, sich klar zu machen, daß die Aufrechterhaltung des Abschirmeffektes bei einer solchen Verschmelzung durchaus klassisch verständlich gemacht werden kann. Denken wir uns, zunächst unter Aufrechterhaltung der Mikroströme, eine supraleitende, makroskopische Oberfläche entstehend und dann die Mikrobereiche durch einen Umlagerungsvorgang zerstört, so ergibt das ein $d\,\Phi/d\,t$, das sofort in der neugebildeten Makrooberfläche einen entsprechenden Abschirmstrom erzeugt. Also stellt uns auch dieses Problem nicht vor die Notwendigkeit, irgendwelche mystische, unklassische Faktoren zu Hilfe zu nehmen.

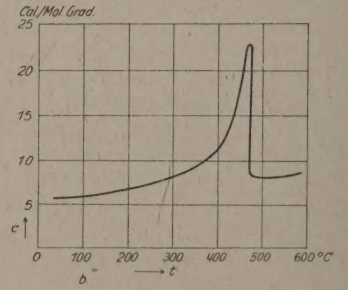
V.

Nach mehr als 30 Jahren Supraleitforschung, nach Anhäufung eines, für ein so spezielles Problem unglaublich großen Erfahrungsmaterials, gibt es noch immer keine auch nur einigermaßen befriedigende Theorie der Supraleitung. Unter solchen Umständen ist es berechtigt, jeden denkbaren Weg zur Lösung des Problems einmal zu versuchen. Und nachdem es bisher nicht gelungen ist, das Verschwinden des Ohmschen Widerstandes beim Übergang zur Supraleitung zu erkären, sei es einmal umgekehrt versucht, das Entstehen des Widerstandes beim Übergang zur Normalleitung zu erklären. Anders gesagt: Wir wollen versuchen, den widerstandsfreien Leitungsvorgang als die Norm und die sogenannte Normalleitung gleichsam als gestörte Supraleitung aufzufassen. Näher besehen, ist dieser Gedanke gar nicht so paradox, als es zuerst den Anschein hat. In einem besonderen Fall setzen wir ja die ungehemmte Bewegung von Elektronen von jeher voraus, nämlich im Atom- und Molekülverband. Es eröffnet sich also eine verblüffend einfache Interpretation des Supraleitphänomens: Der Supraleiter als Riesenmolekül. (Wir wollen dabei außer acht lassen, daß derartige Formulierungen auch schon von solchen Autoren gebraucht worden sind, die das Supraleitphänomen als ein magnetisches Problem ansehen und nicht als eines der Leitfähigkeit.) Den Übergang zur Normalleitung finden wir, indem wir annehmen, daß gewisse Elektronen von einem Atom oder atomähnlichen Komplex zum nächsten übergehen können und dabei ihre kinetische Energie in Wärme umsetzen. Wir knüpfen mit einer solchen Auslegung des Leitungsvorgangs an eine ganze Reihe von Autoren an, man vergleiche diesbezüglich das Referat von Grüneisen im Handbuch der Phys. Bd. XV, Seite 65. Freilich zeigt uns die Übersicht, die Kretschmann[13]) über diese Frage gibt, daß bisher fast kein Material vorliegt, das zugunsten dieser Vorstellung sprechen würde.

Wir kommen um einen bedeutenden Schritt weiter, wenn wir einen Umstand berücksichtigen, den man bis nun — weil er nicht ganz in das Bild hineinzupassen schien — unbeachtet gelassen hat. Nämlich den, daß der Verlauf der spezifischen Wärme beim Übergang $N \rightarrow S$ ganz dem entspricht, den man bei der Bildung einer Überstruktur beobachtet (Fig. 7). Der Su-



a) Spezifische Wärme eines Supraleiters beim Übergang S—N.



b) Spezifische Wärme von Messing (CuZn) beim Übergang: geordneter—ungeordneter Zustand.

Fig. 7

[13]) E. Kretschmann, Physik. Z. **28**, 565 (1927).

praleitzustand als Überstruktur, das fällt ziemlich in dieselbe Richtung wie die obige Formulierung: Supraleiter als Makromolekül. Ehe wir aber diesen Gedanken ernstlich als Basis für weitere Untersuchung nehmen dürfen, müssen zuerst zwei Fragen geklärt werden:

Zu einer Überstruktur gehören zwei verschiedene Atomgattungen, die von einer ungeordneten zu einer geordneten Verteilung übergehen. Im parallelen Fall des Ferromagnetismus hat man eine Überstruktur der Elektronen entgegengesetzter Spinrichtung angenommen. Ich würde vorschlagen, es für das Supraleitproblem einmal mit der Annahme zu versuchen, daß jedes Metall aus einem Gemenge von Atomen bestehe, die sich im Aufbau ihrer Elektronenhülle ungefähr so unterscheiden, wie dia- und paramagnetische Atome. Ich möchte weiter annehmen, daß von diesen beiden Atomarten nur die dem diamagnetischen Atom entsprechende als Träger des Leitungsvorgangs in Betracht kommt. Beim Sprungpunkt der Supraleitung bilden diese beiden „Modifikationen" des Metalls eine Überstruktur, bei der die wichtigste Eigenschaft des diamagnetischen Atoms — die symmetrische Elektronenhülle, in der stabile Dauerströme möglich sind — auf das Makroatom übergeht. Da bei einem und demselben Metall Übergänge von einer dia- zu einer paramagnetischen Modifikation und umgekehrt durchaus möglich sind und in einem besonderen Fall, — beim Palladium —, ein Nebeneinander von dia- und paramagnetischen Atomen durch das Verhalten bei Legierungsbildung usw. wahrscheinlich gemacht wird, kann es gegen diese Annahme kaum irgendwelche grundsätzliche Bedenken geben. Somit ist gezeigt, daß die Auffassung der Supraleitung als Überstrukturphänomen von diesem Gesichtspunkt aus auf keine unüberwindlichen Schwierigkeiten stößt. Wir können also zur zweiten Frage übergehen.

2. Der Übergang zum geordneten Zustand erfolgt bei der Überstrukturbildung bekanntlich bei einer bestimmten Umwandlungstemperatur mit großer Geschwindigkeit, aber doch so, daß der volle Gleichgewichtszustand erst bei einer tieferen Temperatur erreicht wird. Das spricht sich im Verlauf der spezifischen Wärme, der innerhalb dieses Temperaturintervalles ein gewisses Quantum an Umwandlungswärme überlagert ist, ebenso aus, wie im Verlauf des elektrischen Widerstandes und im Befund aus den Röntgenspektren. Unsere Hypothese macht es also klar, warum beim Übergang *N*—*S* analoge Änderungen im Röntgenspektrum nicht zu erwarten sind: die beiden Modifikationen des Metalls unterscheiden sich ja nur in ihrer äußeren Elektronenhülle, daher müssen ihre Röntgenspektren übereinstimmen und somit können auch keine Überstrukturlinien auftreten. Was nun die Änderung des elektrischen Widerstandes bei der Umwandlung anlangt, so ist leicht einzusehen, daß schon die Bildung weniger supraleitender Strombahnen genügt, um den normalleitenden Rest kurzzuschließen, wir dürfen also nicht erwarten, daß Widerstandsmessungen einen Maßstab für den Grad des supraleitenden Zustands abgeben.

Dagegen liefern allem Anschein nach die Messungen des Wärmewiderstandes von de Haas und Rademakers[14]) die Bestätigung dafür, daß der Supraleitzustand sich erst unterhalb der Sprungtemperatur richtig ausbildet und mit abnehmender Temperatur vertieft. Man ersieht aus Fig. 8, daß der Wärmewiderstand w

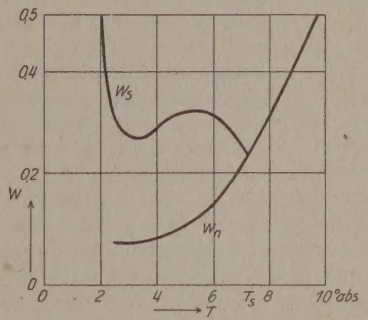


Fig. 8. Wärmewiderstand von Pb im supra- (w_s) und normalleitenden (w_n) Zustand.

im supraleitenden Zustand durchwegs höher liegt als im nl. (Die Werte für w_n unterhalb T_s sind durch Zerstörung des sl. Zustands mittels überkritischer Magnetfelder gewonnen worden.) Bei T_s selber ist kaum eine Unstetigkeit zu bemerken, die Kurve für w_s hebt sich nur allmählich von der für w_n ab und steigt dann immer weiter, um schließlich einen Verlauf anzunehmen, wie ihn de Haas und Biermaß für einen Isolator (Quarz) beobachtet haben. Im vollen Supraleitzustand ist demnach der sogenannte Elektronenanteil der Wärmeleitfähigkeit ausgeschaltet, elektrischer und thermischer Leitungsvorgang spielen sich auf völlig getrennten Bahnen ab.

Man hat den Anstieg des Wärmewiderstandes mit fallender Temperatur, so wie einige andere Erscheinungen, die mit dem Problem der Eindringtiefe des Magnetfeldes zusammenhängen, darauf zurückgeführt, daß die Zahl der „Supraleitelektronen" mit abnehmender Temperatur zunehmen sollte. Wenn wir alle diese Erscheinungen mit dem allmählichen Fortschreiten des

[14]) W. J. de Haas und A. Rademaker, Physica 7, 992 (1940).

„Ordnungszustandes" in Zusammenhang bringen, so bedeutet das letzten Endes nur, daß wir dem verschwommenen Begriff der Supraleitelektronen einen konkreten Inhalt geben. Denn man darf wohl annehmen, daß die Zahl der Hüllenelektronen des Makromoleküls irgendwie mit der Anzahl der Atome zusammenhängt, die ihre zugeordneten Plätze in der Überstruktur eingenommen haben.

Wir können also zusammenfassend feststellen, daß wesentliche Momente zugunsten der Interpretation des Supraleitzustandes als Überstruktur sprechen und daß im Augenblick kaum irgendwelche Argumente zu finden sind, die gegen diese Auffassung sprechen. Die Entscheidung hängt meines Erachtens in ganz besonderem Maße davon ab, wie weit die Erscheinungen der Normalleitfähigkeit durch dieses Modell besser beschrieben werden, als durch das des „freien Elektronengases". Wenn auch diese Frage im gesamten Umfang besser einer eigenen Untersuchung vorbehalten bleibt, so läßt sich immerhin ein ganz wesentlicher Gedanke schon hier andeuten. Auf Grund der Annahme, daß der metallische Leiter ein (im normalleitenden Zustand ungeordnetes) Gemenge zweier Modifikationen ist, kann unschwer ein schon von Benedicks[15]) vertretener Gedanke weiter entwickelt werden, nämlich der, daß die hohe Wärmeleitfähigkeit der Metalle durch sekundäre, thermoelektrische Effekte bedingt sei. Es läßt sich weiter zeigen, daß gerade diese sekundären Effekte wesentlich an der Entstehung der Joule'schen Wärme und somit des Ohm'schen Widerstandes beteiligt sind. Es versteht sich dann fast von selber, daß mit dem Wegfall des Ohm'schen Widerstandes die Wärmeleitfähigkeit auf den geringen Betrag der reinen Gitterleitfähigkeit absinkt. Überdies zeigt auch die experimentelle Erfahrung, daß die thermoelektrischen Effekte selber im supraleitenden Zustand nicht auftreten. Die Hypothese, daß die Normalleitung als gestörte Supraleitung aufzufassen ist, dürfte also vor allem überall dort der Elektronengashypothese überlegen sein, wo es sich um die Kopplung der thermischen und elektrischen Leitungsvorgänge handelt.

VI.

Wir sind davon ausgegangen, daß die Analyse einer Reihe von Erscheinungen uns zu der Annahme eines Zwischenzustandes zwingt, dessen Widerstand und dessen Permeabilität einen stetigen Übergang von den extremen Werten des Supraleitzustandes ($\varrho = 0$, $\mu = 0$) und denen des Normalleitzustandes bilden. Die einleuchtendste Hypothese zur Deutung dieses Zwischenzustandes war die Annahme einer Mikrostruktur, die in einem zunächst nicht näher zu beschreibenden Nebeneinander normal- und supraleitender Bereiche bestehen sollte. Auf Grund dieser Annahme war es uns möglich, die merkwürdigen Erscheinungen in supraleitenden Hohlkörpern aufzuklären. Darüber hinaus gelang es — und das dürfte wohl die stärkste Stütze für diese Vorstellungen sein — eine Deutung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes auf klassischer Basis zu geben. Indem wir also annehmen, daß beim Übergang $N \rightarrow S$ aus Keimen, die schon oberhalb T_s vorhanden sein dürften, Mikrobereiche entstehen, die wachsen und schließlich verschmelzen, wird das magnetische Verhalten des Supraleiters in allen Fällen durch die Maxwell'schen Gleichungen bestimmt. Aus der strukturellen Kinetik des Übergangs heraus verstehen wir aber, daß in manchen Fällen, wie z. B. eben bei den Hohlkörpern, die Umwandlung nicht völlig reversibel erfolgt. Im vorhergehenden Abschnitt sind wir aber scheinbar über den Rahmen eines Berichtes über den Zwischenzustand $N \rightleftharpoons S$ hinausgegangen, indem wir eine Theorie des Leitungsmechanismus skizziert haben, derzufolge sich Normal- und Supraleiter wie der ungeordnete und der geordnete Zustand einer Legierung verhalten sollten. Zur befriedigenden Abrundung dieses Berichtes soll nunmehr gezeigt werden, daß zwischen der Überstruktur-Natur des Supraleitzustandes und dem Auftreten der Mikrostruktur ein ganz wesentlicher Zusammenhang bestehen dürfte.

Sykes und Jones[16]) haben darauf hingewiesen, daß ihre thermischen Messungen an Überstrukturen (vor allem an CuAu) mit den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und den Befunden aus den Röntgendiagrammen nur dann in Einklang gebracht werden können, wenn in gewissen Fällen (dabei spielt die Vorbehandlung, Abkühlungsgeschwindigkeit usw. eine Rolle) das Bestehen einer Mikrostruktur angenommen wird. Aus der Beschaffenheit der Überstrukturlinien im Röntgenspektrum bzw. aus dem Fehlen dieser Linien kann man schließen, daß diese Mikrobereiche unter bestimmten Umständen eine Größe von 6 bis 8 Atomabständen nicht überschreiten. Bei weiter fortschreitender Umlagerung erreichen die Bereiche eine Größe von ungefähr 80 Atomabständen. Die Bildung dieser „Nuclei" scheint damit zusammenzuhängen, daß der Ordnungszustand energetisch durch zwei Glieder bestimmt ist, ein größeres, das von

[15]) C. Benedicks, Ann. d. Phys. (5) **17**, 169 (1933).

[16]) C. Sykes und F. W. Jones, Proc. Roy. Soc. London (A) **157**, 213 (1936).

der Wechselwirkung der nächsten Nachbarn, und ein kleineres, das von der Anordnung der Atome im Gesamtkristall abhängt. Bei größerer Umwandlungsgeschwindigkeit kommt nur das erste Glied zur Geltung, die entstehenden Mikrobereiche können hierbei eventuell auch gegenphasig orientiert sein. Bei längerem Tempern setzt sich dann auch der zweite Faktor durch, die damit verbundene Umlagerung zum makroskopischen Ordnungszustand wird aber von keinem wesentlichen Energieumsatz mehr begleitet, sie spricht sich nur im Abfall des elektrischen Widerstandes und in der Zunahme der Schärfe der Überstrukturlinien aus. Gerade diese Überordnung eines mikro- und eines makroskopischen Kopplungsprinzips spielt, wie einige vorläufige Untersuchungen zeigen[17]), in der Kinetik des Übergangs N—S eine bedeutsame Rolle. Die Wirksamkeit eines makroskopischen Ordnungsprinzips findet Dehlinger[18]) auch dadurch nahegelegt, daß der geordnete Zustand durch Deformationen leicht zerstört werden kann. Wir werden in diesem Verhalten der Überstrukturen eine neuerliche, wichtige Analogie zu der Zerstörung des Makrozustandes der Supraleiter durch eine partielle Überschreitung der kritischen Feldstärke sehen dürfen.

Auf eine letzte Parallele zwischen Überstruktur und Supraleitung sei zum Schluß noch kurz hingewiesen: in beiden Fällen treten metastabile Zustände auf und damit im Zusammenhang Hysteresiserscheinungen. Allerdings ist gerade auf diesem Gebiet das Tatsachenmaterial noch nicht genügend systematisch geordnet (Abhängigkeit von der Schnelligkeit des Übergangs, Vorbehandlung, kristalliner Zustand usw.), und es ist zu hoffen, daß das Bestreben, die hier dargelegte Auffassung des Sl.-Phänomens zu überprüfen, ein Ansporn sein wird, mit ergänzenden Untersuchungen einzusetzen. Diese Untersuchungen scheinen mir ganz besonders wichtig auch von der Absicht aus, das Verhältnis zwischen Mikro- und Makrozustand grundsätzlich zu klären.

So skizzenhaft und wenig endgültig diese Darlegungen auch sein mögen, ein Ergebnis dürfen wir wohl auf alle Fälle feststellen. Mit der Aufrollung des Problems Mikro- und Makrozustand und der Parallelisierung Supraleitung-Überstruktur ist eine Reihe von Gesichtspunkten gegeben, die geeignet sind, Richtlinien für die weitere Forschung zu liefern. Ich würde es erwarten, daß die Supraleitforschung auf diesem Wege aus ihrem engeren Rahmen herauswächst, vielleicht zu den allgemeinsten Fragen der Atomphysik überhaupt.

[17]) K. M. Koch, Z. Physik **121**, 488 (1943).
[18]) U. Dehlinger, Z. Physik **105**, 588 (1937).

Zusammenfassung.

Der Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand erfolgt, zumindest dann, wenn er im Magnetfeld stattfindet, über einen Zwischen-(Mikro-)zustand, der durch $0 < \mu < 1$ gekennzeichnet ist (voller Supraleitzustand $\mu = 0$). Man hat angenommen, daß der Supraleiter in diesem Zustand aus mikroskopischen Bereichen (schmale Zylinder in Feldrichtung) bestehe, die voll sl. und durch nl. Zwischenräume getrennt sind. Auf Grund dieser Vorstellung läßt sich zunächst das Verhalten sl. Hohlkörper im Magnetfeld, das auffallende Abweichungen gegenüber dem Verhalten massiver Körper aufweist, völlig verständlich machen. Gewisse Hysteresiserscheinungen, die beim Übergang N—S auftreten, sprechen dafür, daß der Mikrozustand die notwendige Begleiterscheinung einer sich aus Keimen entwickelnden Umwandlung sei. Diese dynamische Auffassung der Entstehung des Zwischenzustandes führt zu einer ganz trivialen Erklärung des Meißner-Effektes (Verdrängung eines vor dem Abkühlen eingeschalteten Magnetfeldes aus dem Sl. beim Übergang): in der wachsenden Oberfläche wird nach dem Durchflutungsgesetz ein Abschirmstrom induziert. Es zeigt sich schließlich, daß der Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand am ehesten zu verstehen ist, wenn man annimmt, daß der metallische Leiter ein Gemenge zweier Atomgattungen ist, von denen nur die eine als Träger des Leitungsvorganges in Betracht kommt, und daß die Umwandlung N—S in der Bildung einer Überstruktur der beiden Atomgattungen, die sich nur durch den Aufbau ihrer Elektronenhüllen unterscheiden (dia- und paramagnetisch?) bestehe. Es wird zum Schluß darauf hingewiesen, daß auch bei gewöhnlichen Überstrukturen (z. B. bei CuAu) metastabile Mikrozustände auftreten, die zu Hysteresiserscheinungen Anlaß geben.

Aus dem Institut für Kolloidforschung und Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

Scheinoptik bei Kapillarerscheinungen, II.*)

Von Raphael Ed. Liesegang (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen am 11. Juli 1943)

Bei der analytischen Auswertung des kapillaren Aufstiegs von Farbstoff-Mischungen in ungeleimtem Papier nach Schönbein und Goppelsröder hat man bisher mit starken Verdünnungen gearbeitet, weil bei Verwendung von stärkeren Lösungen die Farbbande zu dicht zusammenrücken. Ein Arbeiten mit größeren Farbstoffmengen wird möglich, wenn man dem Papier davon nicht große Reserven anbietet, sonden nur einen Tropfen von etwa 0,2 ccm aufsetzt und nach dessen Eintrocknen Wasser oder ein anderes Lösemittel kapillar aufsteigen läßt.

Der im ersten Bericht nur auf kurze Strecken verfolgte geradlinige Aufstieg verlängert sich bei längerem Aufstieg auf einen halben Meter oder mehr. Vollkommener wird aber die örtliche Trennung der Einzelteile des Gemisches, wenn man den Tropfen in eine Ecke eines Blattes von 20×20 cm setzt und nach dem ersten Anstieg des Wassers (und Trocknen) einen zweiten Aufstieg von Wasser im rechten Winkel zum ersten erfolgen läßt. Bei dieser „Kreuz-Analyse" werden die Einzelfarben auf das ganze große Quadrat verteilt.

Bei diesen beiden Verfahren hat sich das, was als Scheinoptik beschrieben worden ist (obgleich hier keine Einschnitte gemacht wurden), oft in solchem Maße geltend gemacht, daß zeitweise die Verwendbarkeit für analytische Zwecke in Frage gestellt schien. Viel mehr als beim ersten Anstieg kommt es bei der Kreuzanalyse darauf an, daß alle Bestandteile aus dem ersten Streifen senkrecht aufsteigen. Bei Abweichungen hiervon würde sich die Zurückprojizierung auf die Verteilung im ersten Streifen nicht ohne weiteres durchführen lassen.

Bringt der aufgesetzte Farbstofftropfen zeitweilig eine Porenverstopfung, so wird an dieser Stelle der Wasseraufstieg in ähnlicher Weise verzögert wie durch den Einschnitt. Dadurch kann der Aufstieg eingeschnürt werden. So kann es vorkommen, daß sich über einem Tropfen von 30 mm Durchmesser ein Farbstreifen von weniger als 10 mm Breite ausbildet. In dem zuerst aufsteigenden Farbband kann es an einzelnen Stellen ebenfalls zu Porenverstopfungen (einer vorübergehenden „Leimung" des Papiers) kommen, die sich dann bei der Kreuzanalyse geltend machen. Was an den Anfang oder das Ende gehört hatte, kann schräg zur Mitte des Blattes abgelenkt sein.

Bei diesen Arten der Kapillaranalyse muß man voraussetzen, daß der am raschesten wandernde Farbstoff A sich hauptsächlich in der Spitze befindet, der am schlechtesten wandernde C in der Nähe des Tropfens und B in der Mitte. Aber bei mancher Kreuzanalyse findet man, daß über den Tropfen noch viel A und B aufsteigt (oft wieder in eingeschnürter Form). Es sind also Reste von gut wandernden Farbstoffen in Tropfen zurückgeblieben, die eigentlich nicht dorthin gehörten. Die Kreuzanalyse enthüllt also einen Fehler des einfachen Aufstiegverfahrens.

Das aufsteigende Wasser hat eine Lösewirkung auf den Farbstoff auszuüben (die beim Schönbein-Verfahren wegfällt). Beim ersten Aufstieg werden die 20 cm bei dem zuletzt benutzten besonders saugfähigen Löschkarton in etwa 20 Minuten erreicht. Bei bekanntem Durchmesser des Tropfens läßt sich berechnen, wieviel Wasser ihn durchströmt. (Bei dem geradlinigen Aufstieg kommt das Wasser der Nachbarschaft nicht in Betracht.) Das zum Lösen zur Verfügung stehende Wasser ist also begrenzt. Die Rückstände von A und B im Tropfen werden um so größer sein, je kleiner der Tropfen bei gleichem Gehalt ist. Es macht deshalb viel aus, ob man 5 Tropfen der Farbstoffmischung hintereinander auf die gleiche Stelle fallen ließ (30 mm Durchmesser) oder ob man sie in Abständen aufsetzte und nach jedem Einzeltropfen erst trocknen ließ (15 mm Durchmesser). Die Mengen sind allein nicht maßgebend, sondern auch die Gestalt.

Der kleinere Tropfen wird nicht nur von einer seinem Durchmesser entsprechenden geringeren Wassermenge durchflossen, sondern die Porenverstopfung ist bei gleicher Farbstoffmenge größer und damit der Wasserdurchtritt und seine Lösewirkung noch weiter vermindert. Es wird verständlich, daß bei der Unkenntnis dieser an sich einfachen Verhältnisse die Reproduzierbarkeit bei den älteren Versuchen sehr schlecht war und die Versuche in die Tausende steigerte. Wenn immer noch einmal einige Überraschungen vorkommen, so ist auch daran zu denken, daß die normale Harzleimung auf der Papiermaschine je nach Jahreszeit, Trocknungsart usw. bei gleicher Harzmenge sehr verschieden ausfallen kann. Porenverstopfung und Linseneffekt treten natürlich besonders stark dann auf, wenn man nacheinander zwei Tropfen von Farbstoffen aufsetzte, die (z. B. auch nach dem Biltz-Effekt) unter Niederschlagsbildung miteinander reagierten. Aber auch Einzelfarbstoffe, z. B. Lösungen von Rhodamin, Primulinen, wirken stark leimend.

*) Vgl. „Scheinoptik bei Kapillarerscheinungen", Kolloid-Z. 103, 95 (1943).

Eine Linsenwirkung durch den Tropfen kann auch zur Ausbildung weiterer Leimungsstellen im ersten Auslaufstreifen beitragen. Diese erweisen sich oft bei der Kreuzanalyse noch wirksamer als der ursprüngliche Tropfen.

Die Residuen im Tropfen kann man beseitigen, d. h. A wird wirklich ganz an die Spitze getrieben, wenn man das Blatt nach dem ersten Aufstieg trocknet und dann das Wasser nochmals in der gleichen Richtung aufsteigen läßt. Zuweilen muß man das nochmals wiederholen. Dann findet sich bei der Kreuzanalyse A wirklich in der rechten Ecke oben, wenn der ursprüngliche Tropfen links unten saß. Was dazwischen liegt, gibt Kurven, die beim Fehlen von Scheinoptik vollkommen sein können. Bei Überraschendem in diesen Kurven wird man in erster Linie nach Vorliegen von Scheinoptik fahnden.

Das Tropf-Verfahren gibt die Möglichkeit, auf einem einzigen Blatt von 20×20 cm bis zu 10 Versuchen mit verschiedenen Farbstoffen gleichzeitig zu machen. Diese Farbstreifen sind wirklich miteinander vergleichbar, da sie unter denselben Verhältnissen entstanden. Hierbei beobachtet man, daß die verschiedenen Farbbänder gar nicht zu einem Zusammenfließen neigen, sondern sich gesondert halten und daß „eine redliche Teilung" in den vorhandenen Raum erfolgt. Auch diese Rücksicht auf den Nachbarn ist durch Strömungsverhältnisse des Wassers bedingt, die mit der Kapillaroptik in Beziehung stehen.

Aus Tropfen von Fluoreszein-Kalium und Tusche (die erst ganz kurz vor dem Einhängen ins Wasser aufgesetzt war) hatten sich garbenförmige Strukturen gebildet, die zuerst nebenbei einmal mehr wegen ihrer Schönheit als zu wissenschaftlichen Zwecken noch einmal gemacht werden sollten. Das gelang erst wieder, nachdem erkannt war, daß zwei waagerechte Einschnitte, welche sich beim ersten Blatt etwas oberhalb des Tropfens befanden, zu einer starken seitlichen Streuung des Aufläufers Anlaß gegeben hatten. — Der ziemlich starke Aufstieg der (frischen) Tusche spricht für eine große Porösität des verwendeten Löschkartons. Ihre porenverstopfende Wirkung bewirkt den dendritischen Auslauf. Die dabei sich geltend machende Kapillaroptik beeinflußt auch die Verteilung des Fluoreszeins. Andererseits können aber auch Farbstoffe die Beweglichkeit der Tusche erheblich beeinflussen. Um nach einer Kreuzanalyse eines Primulin-Tropfens dessen Verteilung feststellen zu können, muß man für diesen fluoreszierenden Farbstoff die ultraviolette Beleuchtung zu Hilfe nehmen. Setzt man aber nach Ausbildung des ersten Ausläufers eine Reihe von kleinen Tuschetropfen über diesen auf, so laufen diese jeweils so weit aus, wie das Primulin vorgedrungen ist. Die Tusche wird also vom Primulin mitgeschleppt. In ähnlicher Weise beeinflussen sich auch manche organische Farbstoffe in ihrer Wanderungsfähigkeit gegenseitig. Setzt man auf die gleiche Stelle nacheinander einen Tropfen Fuchsin S und einen Tropfen Malachitgrün oder bringt man über einem Tropfen Fuchsin S einen breiteren Streifen von Malachitgrün an, so reißt der saure Farbstoff den basischen etwa doppelt so hoch mit als wie er allein wandern würde. Daß sich die Wanderungsfähigkeit des Gemisches ganz anders verhalten kann als die Einzelfarbstoffe, ist natürlich für die Beurteilung der Ergebnisse der Kapillaranalyse grundsätzlich von großer Bedeutung. Es liegt die Möglichkeit vor, daß sich aus dem Gemisch von positivem und negativem Farbstoff ein elektrisch neutraler Komplex bildet, der von der Zellulosefaser weniger gebunden wird als der basische Farbstoff allein.

Es ist hier eine Nebenbemerkung notwendig über die vielen Versuche, die bei der Tropfen- und Kreuzanalyse mit Gemischen von basischen Farbstoffen glückte. Nach dem Schrifttum sollen positive Farbstoffe, auch andere positive Kolloide im ungeleimten Ppier kaum oder überhaupt nicht aufsteigen. Wenn Fälle vom Aufstieg positiver Kolloide beschrieben wurden, so erschien dieses immer als eine ungeklärte Ausnahme. Diese Angabe erklärt sich dadurch, daß bei der gewöhnlichen Kapillaranalyse immer mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet worden ist. Das geschah deshalb, weil bei dem Schönbein-Verfahren die einzelnen Farbbänder mit der Verdünnung der Lösungen weiter auseinander rückten, also die Analyse erleichterten. Beim Tropf-Verfahren kann man mit viel größeren Farbstoffmengen arbeiten, weil diese Menge doch schließlich begrenzt ist, also keine Reserven aus einer großen Flüssigkeitsmenge nachrücken. Durch die größere Farnstoffmenge wird die negative Faser elektrisch neutralisiert. In dieser neutralisierten Zone wandert aber der positive Farbstoff nur noch behindert durch den Grad der Porenverstopfung. Bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen kann der Wanderungsweg des positiven Malachitgrüns der gleiche sein wie der des negativen Trypanblaus. Auch die Vorwanderung des Wassers braucht dann beim ersteren nicht größer zu sein als bei letzterem, während beim Schönbein-Verfahren die Vorwanderung des Wassers vor dem Malachitgrün sehr groß ist.

N. Sahlbom (Kolloid-Beih. 2, 79, 1910) wird gewöhnlich bei der elektrostatischen Deutung der Nichtwanderung der positiven Farbstoffe genannt. In Wirklichkeit hat sie diese einfache Deutung abgelehnt und die Bedeutung des Strömungsstroms betont. Ohne eine Mit-

wirkung des letzteren bestreiten zu wollen, muß die Beweisführung von Sahlbom, der sich Freundlich in unkritischer Weise angeschlossen hat, wundernehmen. Es heißt: Im vorher angefeuchteten Filtrierpapier verhalten sich positive und negative Farbstoffe gleich. Denn beide steigen nicht hoch. Das ist durchaus kein Beweis für die Mitwirkung eines Strömungsstroms. Für den zu den vorliegenden Versuchen benutzten besonders saugfähigen Löschkarton gilt übrigens die Angabe über das Nichtansteigen nach vorheriger Anfeuchtung nicht. Auch wenn man nach dem ersten Anstieg vom Tropfen aus das Papier nicht (gewöhnlich 3 bis 4 Stunden) trocknet, sondern schon nach einer Viertelstunde (wenn das überschüssige Wasser der Eintauchstelle abgetropft ist) ganz naß einhängt, so erfolgt die Kreuzanalyse meist in genau der gleichen Form wie nach vollkommenem Trocknen. Nur dauert der 20 cm hohe Anstieg der leichtwandernden Farbstoffe jetzt nicht 20, sondern etwa 40 Minuten. Bei nicht vollkommen geschlossenen Gefäßen erfolgt immer noch genügend Verdunstung, um Poren für den kapillaren Aufstieg zu schaffen. Daß eine gewisse Porenverkleinerung durch Wasseranlagerung sogar den Aufstieg etwas beschleunigen kann, zeigte sich dann, als auf dem gleichen Bogen das Verhalten von feuchten und trocknen Stellen gezeigt werden sollte. Der auf der rechten Seite angebrachte Wasserstreifen breitete sich kapillar etwas zur linken Seite hin aus und schaffte dadurch eine Porenweite, die für den Aufstieg besonders günstig war. — Unterschiede bei der trocknen und feuchten Kapillaranalyse zeigen sich nur dann, wenn bei ersterer sich eine stärkere Kapillaroptik geltend gemacht hatte. So ist es auch oft bedeutsam, ob das Wasser oder der Alkohol aus dem aufgesetzten Tropfen schon ganz verdunstet war oder nicht. Die ersterwähnten Auflösungsverhältnisse sind dann ja andere.

Auf das Papier aufgesetzte Öltropfen sollten eine Linsenwirkung herbeiführen, wie sie im ersten Bericht durch Einschnitte bewirkt waren. Tatsächlich konnte ein Öltropfen oberhalb eines Farbstofftropfens eine ähnliche Kapillaroptik herbeiführen. Aber dann drang der Farbstoff doch allmählich in den Öltropfen ein. Wie beim verdunstenden Wasser sind auch beim bleibenden Öl die Kapillaren nicht vollkommen ausgefüllt. Wurde ein breiter Strich von Maschinen-, Speise- oder Rizinusöl quer über das Papier geführt und Farbstofftropfen darunter gesetzt, so drangen diese beim Einhängen des unteren Endes in Wasser durch die Ölschicht hindurch. Das gilt nicht nur für saure und basische Farbstoffe, sondern auch für frisch aufgesetzte Tusche.

Die durch die Kapillaroptik herbeigeführten Abweichungen vom geradlinigen Aufstieg sind von solch verwickelter Art, daß das anfänglich betonte Zaudern einer Empfehlung der Kapillaranalyse verständlich erscheinen muß. Schafft man sich dauernde Merkmale für die ehemaligen Verteilungen des Wassers im Papier, so können solche wertvolle Hinweise für die Auslegung des endgültigen Bildes geben. Bringt man bei den im ersten Bericht beschriebenen Versuchen zahlreiche sehr kleine Tröpfchen, z. B. von Trypanblau auf der ganzen Papierfläche an, so hinterlassen diese schmale Striche, die oberhalb und seitwärts der linsenförmigen Einschnitte von der Senkrechten abweichen und gekrümmt sind. Aber einfacher und wirkungsvoller ist es, wenn man bei der Kreuzanalyse den Bogen von Zeit zu Zeit herausnimmt und die jeweiligen Grenzen des Wasseraufstiegs mit dem Graphitstift anzeichnet. Es zeigen sich dann anfangs oft überraschend starke Wellenlinien infolge der Kapillaroptik, oft Einbuchtungen oberhalb des ursprünglichen Tropfens, aber auch oberhalb gewisser Stellen des ersten Ausläufers.

Oft findet man gerade an der Stelle, wo nachher der stärkste Farbaufsieg ist, anfangs die größte Senkung der Kurve. Das kommt daher, weil die stärkste Farbanreicherung die Poren am meisten verstopfen kann. Selbst bei dem kleinmolekularen Malachitgrün zeigen sich letztere. Die einzelnen Farbschlieren stehen dann immer senkrecht auf den jeweiligen Wasserstandslinien. Besonders eindrucksvoll wird das, wenn man eines der in der ersten Mitteilung beschriebenen Blätter mit linsenförmigen Einschnitten der Kreuzanalyse unterwirft. Ohne die durch die Wasserstandslinien gestärkte Erinnerung an die ehemaligen Wasserverteilungen würde man das auffallend schmale Umschleichen des Farbstoffs um die Linsenecken vermissen. — Zu einem orientierenden Versuch sollte man auch einmal den Aufsatz der kleinen Tröpfchen mit den Wasserstandslinien vereinigen, weil man dadurch Auskunft über das Lösevermögen des Wassers an den einzelnen Stellen des Bogens bekommt.

Im Schrifttum über das Schönbein-Verfahren finden sich immer wieder Warnungen vor einer auch nur kurzweiligen Unterbrechung im kapillaren Aufstieg oder einer vorübergehenden Lüftung des Gefäßes. Man nimmt an, daß hierdurch Bänder auch beim Auftsieg eines einheitlichen Farbstoffs entstehen können. Danach müßte das Verfahren des Aufzeichnens der jeweiligen Wasserstandslinsen verboten werden. Aber selbst dann, wenn man nach Erreichung des halben ersten Aufstiegs das Papier vollkommen trocknet und es dann zur Erreichung der vollen Höhe nochmals einhängt, zeigt sich bei der Kreuz

analyse in der Mitte des Bogens durchaus kein Absatz. Nur ähnelt das Gesamtbild mehr dem, das man durch zweimaligen ersten Anstieg erreicht. Diesem Verfahren zur Entlarvung der kapillaroptischen Fehler steht demnach kein Bedenken entgegen.

Zusammenfassung.

Bei kapillaranalytischen Untersuchungen nach dem Tropfen- und Kreuzverfahren können Schwierigkeiten in der Deutung der Bilder dadurch entstehen, daß Verzerrungen der Farbverteilung durch kapillaroptische Erscheinungen sich einstellen. Diese Schwierigkeiten in der Deutung werden behoben, wenn man während des kapillaren Aufstiegs von Zeit zu Zeit die Wasserstandslinien einzeichnet. Die Farbstreifen stehen immer senkrecht auf diesen.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala (Schweden).

Studien über Adsorptionsanalyse, I.

Von Arne Tiselius (Upsala, Schweden). (Eingegangen am 7. Juli 1943)

Seit einigen Jahren sind wir damit beschäftigt gewesen, die Methodik der Adsorptionsanalyse zu verbessern und ihren Anwendungsbereich zu erweitern. Die Ergebnisse dieser Arbeiten, welche teilweise gemeinsam mit Claesson ausgeführt wurden, sind zum Teil schon anderswo veröffentlicht worden (1—6). Der Zweck dieses Aufsatzes ist, eine Zusammenfassung der bisherigen Resultate zu geben und außerdem noch einige neue Verbesserungen der Methode und die dadurch erweiterten Verwendungsmöglichkeiten zu erwähnen.

Der Ausgangspunkt unserer Arbeit war das Bestreben, ein möglichst vielseitig verwendbares Verfahren zu finden, das sich auch für ungefärbte Substanzen eignet und außerdem noch ein quantitatives Studium des Trennungsvorganges ermöglicht. Bekanntlich hat man für besondere Fälle Methoden ausgearbeitet, welche die chromatographische Trennung von ungefärbten Substanzen ermöglichen (siehe die bekannte Monographie von Zechmeister und Cholnoky (7) und einige spätere Arbeiten (8—21). Man hat dann entweder durch besondere Verfahren die Zonen in der Adsorptionssäule sichtbar gemacht, oder ein sogenanntes flüssiges Chromatogramm hergestellt, d. h. die durchgeflossene Flüssigkeit in Portionen aufgesammelt und auf ihre Bestandteile analysiert. In manchen Fällen ist ein solches Verfahren dadurch erschwert, daß die verschiedenen Komponenten nur schwierig analytisch differenziert werden können. Das ist z. B. der Fall, wenn Mischungen von homologen oder ähnlich gebauten Substanzen vorliegen — ein Fall, welcher uns besonders interessierte, da wir von Anfang an die Zerlegung der Mischungen von Hydrolysenprodukten hochmolekularer Körper besonders anstrebten.

Im Prinzip arbeiten auch wir nach der Methode des flüssigen Chromatogramms, aber ermöglichen ein möglichst genaues Verfolgen des Vorganges durch kontinuierliche Messung der Gesamtkonzentration der Lösung beim Ausfluß aus der Säule. Am bequemsten werden dazu kontinuierliche Brechungsindexmessungen benutzt.

Experimentelle Anordnungen.

In den ersten Versuchen ließen wir die Lösung nach Verlassen der Adsorptionssäule in eine aus Plexiglas oder aus Metall und Glas zusammengesetzte Küvette rechteckigen Querschnitts fließen. Die Lösung schichtet sich dann und die Grenzen zwischen den verschiedenen Schichten können nach der Toeplerschen Schlierenmethode beobachtet oder photographiert werden. Die optische Anordnung ist dieselbe, die wir früher für Elektrophoresemessungen benutzt haben (23), und es wird deshalb hier nicht näher darauf eingegangen. Der Adsorptionsapparat wird in Fig. 1 dargestellt. Die Lösung fließt aus dem Behälter links durch das Adsorptionsfilter von unten nach oben in die Küvette. Fig. 2 zeigt das Adsorptionsfilter. Das Adsorbens wird zwischen perforierten Scheiben und Filtrierpapier zusammengepreßt. Das Filter ist auch aus Plexiglas. Claesson hat einen ähnlichen Apparat für Arbeiten in organischen Lösungsmitteln gebaut mit Filter ganz aus Messing, das innen vergoldet ist (4).

Die einfache Apparatur der Fig. 1 hat gewisse Nachteile. Vor allem ist die Stabilität der Lösungssäule in der Küvette ganz von den Dichteunterschieden abhängig. Manchmal ist die Lösung leichter als das Lösungsmittel — in diesem Fall kann man nach Claesson die Lösung von oben in die Küvette eintreten lassen (4). Bei Frontanalysen (s. w. u.) ändert sich die Dichte gewöhnlich in derselben Richtung — bei diesen treten deshalb im allgemeinen keine Schwierigkeiten auf. Bei Entwicklungsversuchen folgen aber Schichten verschiedener Dichte aufeinander, wodurch das beschriebene Verfahren anwendbar wird. Das Auffangen der verschiedenen Fraktionen ist außerdem bei diesem Verfahren ziemlich unbequem. Fig. 3 zeigt eine Schlierenaufnahme von einem Versuch nach

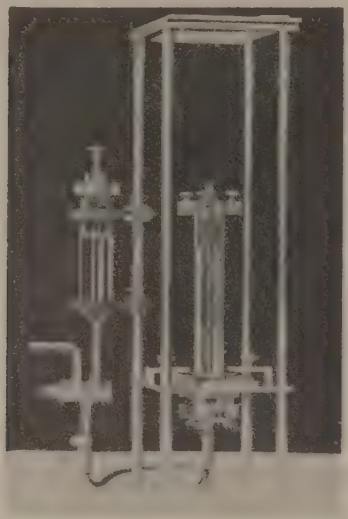


Fig. 1. Apparat für Adsorptionsanalyse mit Schlierenbeobachtung.

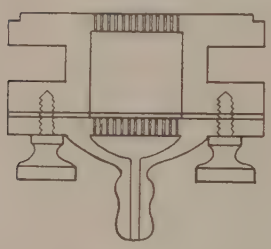


Fig. 2. Adsorptionsfilter zum Apparat Fig. 1.

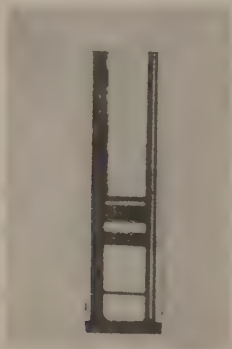


Fig. 3. Schlierenaufnahme einer Adsorptionsanalyse von einer wässerigen Lösung von 1 Proz. Natriumchlorid, 1 Proz. Glukose und 1 Proz. Laktose.

dieser Methode (Frontanalyse einer wässerigen Lösung von je 1 Proz. Natriumchlorid, Glukose und Laktose).

Zur Beseitigung der genannten Schwierigkeiten wurde von Claesson und dem Verfasser (5) eine neue Apparatur konstruiert, in welcher die Lösung nach Verlassen des Adsorptionsfilters durch einen Mikrointerferometer fließt, womit man also den Brechungsindex kontinuierlich ablesen kann. Das Interferometerrohr ist ein Kapillarrohr aus Gold mit einem Diameter von nur 1,4 mm und einem Volumen von 0,13 cm³ — etwaige Störungen durch Konvektion im Interferometer sind deshalb bei den gewöhnlichen Versuchsvolumina von 20—50 cm³ kaum von Bedeutung. Nach Verlassen des Interferometers fließt die Lösung in eine Vorlage und durch Wechseln der Auffanggefäße kann man die verschiedenen Fraktionen bequem sammeln. Fig. 4 zeigt schematisch die Aufstellung: *L* ist die Beleuchtungsanordnung, *S* ein Spalt, *D* ein Druckgefäß mit Manometer, L_1 und L_2 Linsen, *V* die Vorlage mit drehbarem Halter für die Reagenzgläser, *I* das Interferometerrohr, *K* die Kompensationsplatten mit ihren Mikrometerschrauben, *B* die Beobachtungsanordnung. Fig. 5 zeigt eine photographische Aufnahme der Appara-

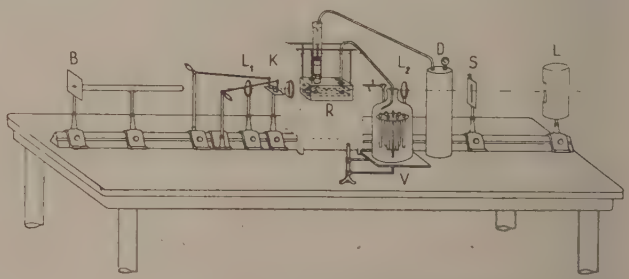


Fig. 4. Schematische Darstellung der Anordnung zur interferometrischen Adsorptionsanalyse.

tur und Fig. 6 die Interferometerküvette mit Schraubenfassungen für das Adsorptionsfilter und das Ablaufrohr. Die Adsorptionsfilter sind Hohlzylinder aus Messing, innen vergoldet und werden in verschiedenen Größen benutzt (Volumen zwischen $50\,\pi$ und $2500\,\pi$ mm³). Das Adsorbens wird zwischen perforierten Platten und Filtrierpapier gepackt, wie aus Fig. 2 zu sehen ist. Fig. 7 zeigt einige derartige Filterzellen.

Die zu untersuchende Lösung läßt man aus einer Bürette direkt in das Adsorptionsfilter fließen. Dieses ist wiederum auf dem Interferometer festgeschraubt, zusammen mit der Bürette. Man macht dann kontinuierliche Ablesungen vom Brechungsindex und durchgeflossenem Volumen. Gewöhnlich genügt ein Überdruck von bis zu 1 Atm. In organischen Lösungsmitteln kommt es manchmal vor, daß Luftbläschen die Interferometerablesungen stören. Auf der Druckseite löst sich Luft in der Flüssigkeit und wird beim Verlassen des Filters wieder frei. Diese Schwierigkeit wurde von Claesson (noch nicht veröffent-

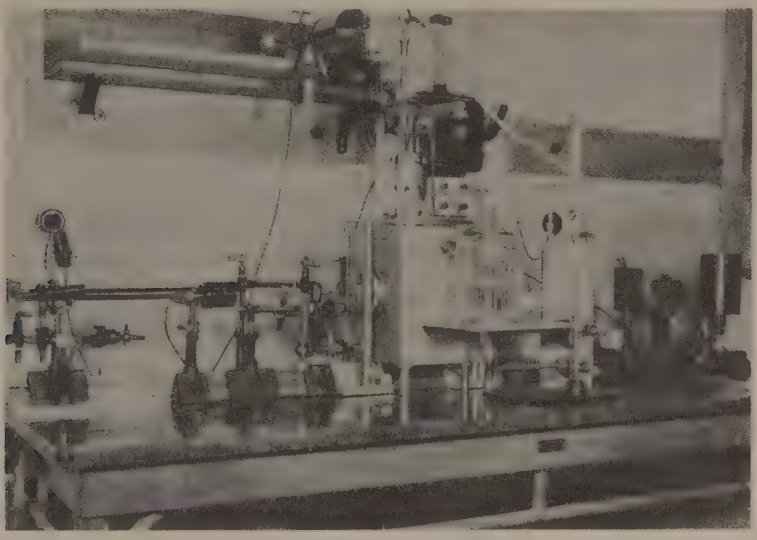


Fig. 5. Aufstellung zur interferometrischen Adsorptionsanalyse.

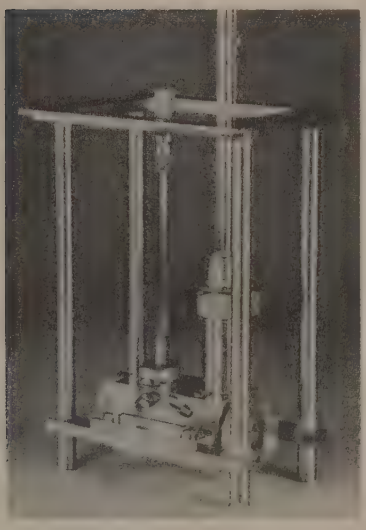


Fig. 6. Interferometerküvette zur Adsorptionsanalyse.

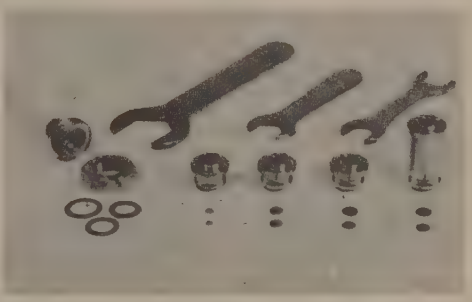


Fig. 7. Adsorptionsfilter zum Apparat Fig. 4—5.

licht) dadurch beseitigt, daß die Lösung durch einen Druckkolben vor der Luft geschützt wird, wie in einer Injektionsspritze (siehe Fig. 4). Die Volumenablesungen werden dann auf den graduierten Auffangeröhren durch ein kleines Fernrohr gemacht, das in der Nähe vom Interferometerokular aufgestellt wird. Bezüglich weiterer Einzelheiten in diesem Apparat wird auf die oben erwähnte Arbeit von Claesson und dem Verfasser hingewiesen (5)[1]). Die Genauigkeit der Ablesung entspricht ungefähr $0{,}5—1{,}0 \cdot 10^{-6}$ Brechungsindexeinheiten. Typische Adsorptionsdiagramme, wie man sie mit diesem Verfahren erhält, zeigen die Fig. 10—13.

Mit dem beschriebenen Verfahren projiziert man sozusagen die in der Adsorptionssäule verlaufenden Prozesse in die Lösung, wo sie bequemer und genauer beobachtet werden können — auch sind es ja die Verhältnisse in der Lösung, die für die analytische und präparative Anwendung von Interesse sind. Wir benutzen hauptsächlich drei verschiedene Verfahren zur Adsorptionsanalyse von Lösungen: Frontanalyse, Elutionsanalyse und Verdrängungsanalyse. Das erste Verfahren entspricht der ersten Phase der chromatographischen Analyse, wo die Lösungsprobe in die Säule eingesaugt wird, die beiden letzten entprechen der Entwicklung eines Chromatogramms.

[1]) Die vollständige Afustellung zur Adsorptionsanalyse nach diesem Verfahren wie auch speziell geprüfte Adsorbentien werden von der Firma LKB-Produkter, Alvik, Stockholm, hergestellt.

Die Frontanalyse. Läßt man wie in Fig. 8 eine Lösung von nur einer adsorbierbaren Substanz durch eine Säule eines Adsorbens fließen, kommt zuerst das reine Lösungsmittel hervor, ehe die gelöste Substanz durchbricht. Bei genügenden Vorsichtsmaßnahmen erfolgt dieser Durchbruch ganz plötzlich, so daß eine scharfe Grenze zwischen Lösungsmittel und Lösung entsteht (siehe auch Fig. 3). Das leere Volumen zwischen Meniskus und dieser Grenzfläche nennen wir Verzögerungsvolumen v_r. In Lösungen mit mehreren gelösten Substanzen bekommt man ebensoviele Grenzflächen, als Komponenten von verschiedener Adsorption vorliegen, und jede hat ihr charakteristisches Verzögerungsvolumen.

Fig. 8. Frontanalyse mit einer Komponente, schematisch.

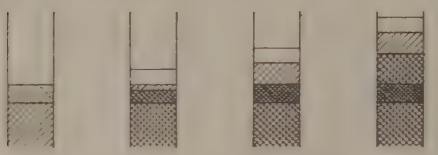


Fig. 9. Frontanalyse mit zwei Komponenten, schematisch.

Es ist ohne weiteres einzusehen, daß das Verzögerungsvolumen derjenigen Menge Substanz entspricht, das vom Adsorbens in der Adsorptionssäule aufgenommen worden ist. Wenn w das Volumen, ϱ die Dichte des trockenen Adsorbens, c_A die Konzentration der Substanz A in der Lösung und m_A die pro g Adsorbens gebundene Menge von A bedeuten, so bekommt man:

$$v_r c_A = w \varrho m_A \qquad [1]$$

Setzen wir $m_A/c_A = a_A$ (Adsorptionskoeffizient für A) und $\bar{v}_r$ = spezifische Verz.vol. = Verz.vol. pro g Adsorbens, dann bekommt man also:

$$\bar{v}_r = a_A. \qquad [2]$$

Hier wurde vorausgesetzt, daß trockenes Adsorbens benutzt wurde. Gewöhnlich ist aber die Säule vor dem Versuch mit reinem Lösungsmittel durchdrungen, so daß auch bei der Adsorption Null ein entsprechendes Volumen zwischen Meniskus und Grenzfläche entsteht. Nennen wir das pro Gramm Adsorbens imbibierte Flüssigkeitsvolumen Δ, dann wird dieses Volumen für unsere Säule $w \varrho \Delta$, welcher Ausdruck also zu dem Verzögerungsvolumen v_r hinzugefügt werden muß, um das direkt beobachtete Volumenintervall v zu erhalten. Also

$$\bar{v} = \bar{v}_r + \Delta = a + \Delta. \qquad [3]$$

Man sieht, daß Δc die in der imbibierten Flüssigkeitsmenge enthaltene Substanzmenge A pro Gramm Adsorbens darstellt, so daß $(a + \Delta)$ gewissermaßen als Adsorptionskoeffizient der feuchten Säule, bezogen auf 1 g trockenes Adsorbens, bezeichnet werden kann.

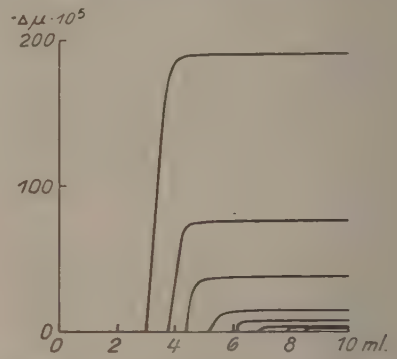


Fig. 10. Beispiel von Frontanalysen nach der Interferometermethode. Laurinsäurelösungen in Äthylalkohol, Konzentrationen: 2,0, 0,8, 0,4, 0,16, 0,08, 0,04, 0,016, 0,008 Proz. (Versuche von Claesson).

Wie der Adsorptionskoeffizient, so ist auch das spezifische Verzögerungsvolumen im allgemeinen konzentrationsabhängig. Ein Beispiel zeigt die Kurvenschar in Fig. 10, welche die Ergebnisse einer Reihe von Frontanalysen von Laurinsäurelösungen in Äthylalkohol [Messungen von Claesson (5)] darstellt. Tatsächlich erhält man gute Übereinstimmung zwischen Adsorptionsisothermen, die man aus den Frontanalysen nach Gl. (3) berechnet und den durch gewöhnliche Methoden erhaltenen, wie beispielsweise für Laktose und Glukose auf Aktivkohle gezeigt wurde (2). Das beweist auch, daß eine notwendige Voraussetzung der obigen Diskussion — die genügend schnelle Gleichgewichtseinstellung — erfüllt ist. In den meisten bisher untersuchten Fällen ist dies der Fall, aber Ausnahmen sind auch beobachtet worden (besonders mit hochmolekularen Körpern auf Kohle). Als Beispiel werden in Tabelle I—II einige Bestimmungen von spezifischen Verzögerungsvolumen wiedergegeben. Daraus ersieht man u. a. daß für die Saccharide vor allem die Molekülgröße entscheidend ist, während für Aminosäuren und Peptide auch die Gegenwart von aromatischen Gruppen einen großen Einfluß hat.

Tabelle I. Verzögerungsvolumen verschiedener Saccharide auf Aktivkohle Norit P 3 (0,2 proz. Lösungen in Wasser).

Substanz	Verzögerungsvolumen cm³/g Kohle
Arabinose	9,9
Xylose	14,8
Rhamnose	9,5
Laevulose	13,6
Glukose	16,0
Galaktose	17,3
Mannose	18,5
Saccharose	43,5
Laktose	51,0
Maltose	60,0
Raffinose	103,0

Tabelle II. Verzögerungsvolumen verschiedener Aminosäuren und Peptide auf Aktivkohle (Carbo Activ Schering). 0,5proz. Lösungen in Wasser.

Substanz	Verzögerungsvolumen cm³/g Kohle
Alanin	0,3
Oxy-Prolin	2,0
Prolin	2,5
Valin	3,2
Leucin	7,7
Iso-Leucin	9,2
Histidin	15,0
Arginin	40,4
Tryptophan	76,5
Phenylalanin	62,5
Glycyl-glycin	3,5
Leucyl-glycin	18,2
Leucyl-glycyl-glycin	29,8
Glycyl-alanin	4,0
Valyl-alanin	22,0
Alanyl-leucyl-glycin	34,4
Glycyl-leucyl-alanin	42,5
Glycyl-leucyl-glycin	38,0

Frontanalysen können auch umgekehrt zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen benutzt werden. Da der Adsorptionskoeffizient als ein Volumen oder eine Länge erhalten wird, kann man diesen ziemlich genau bestimmen, besonders in ganz verdünnten Lösungen in welchen die Verzögerungen beträchtlich werden. Das eigentliche Interesse knüpft sich vielleicht doch eher an die Verwendung zum Studium der Adsorptionsverhältnisse in Mischungen und im Zusammenhang damit für analytische Trennungen.

Wenn die einzelnen Komponenten einer Mischung ganz unabhängig voneinander adsorbiert werden, muß die Frontanalyse in einer einfachen Superposition der einzelnen Adsorptionskurven resultieren. In der so entstandenen treppenförmigen Kurve sollte jede Schritthöhe der Konzentration der entsprechenden Komponente in der ursprünglichen Lösung entsprechen. Das ist aber nur bei sehr schwacher Adsorption oder bei großer Verdünnung der Fall (Gültigkeitsbereich vom Henryschen Gesetz). Gewöhnlich sind ja Adsorptionsisothermen gekrümmt und dann beobachtet man fast immer eine gegenseitige Beeinflussung der Adsorption, die sich bekanntlich im allgemeinen als eine Verdrängung äußert.

Die Erfahrung an einer großen Anzahl von Frontanalysen von Lösungen mit zwei oder mehreren Komponenten zeigt, daß derartige Effekte fast immer vorliegen. Die Schritthöhen der weniger adsorbierbaren und deshalb zuerst erscheinenden Komponenten in der Frontkurve entsprechen immer höheren Konzentrationen, als diejenige der betreffenden Komponente in der ursprünglichen Lösung beträgt. Man kann leicht zeigen, daß ein derartiger Effekt eine Folge der Verdrängung durch die stärker adsorbierbaren Komponenten ist.

Betrachten wir wieder Fig. 9, in welcher eine Frontanalyse einer Lösung von zwei Komponenten schematisch dargestellt wird, und zwar im Augenblick, als die zweite Komponente eben durchbricht. Wir nennen diese Komponente B und die andere, weniger stark adsorbierte Substanz A. Nehmen wir an, daß die Säule 1 g Adsorbens enthält und bezeichnen wir wie oben das Volumen des imbibierten Lösungsmittels mit Δ, und die Volumina zwischen dem Meniskus und den Grenzflächen A und B mit v_A und v_B. Die ursprüngliche Konzentration von A sei c_A und die in der A-Schicht beobachtete Konzentration $c_{A\,obs.}$ Beim Zustand dargestellt in Fig. 9 ist offenbar das Volumen $\bar{v}_B$ durch die Säule gepreßt, und die entsprechende Quantität von A, nämlich $\bar{v}_B c_A$, sollen wir teils in der oberen Lösungsschicht $(\bar{v}_B - \bar{v}_A) c_{A\,obs.}$, teils in der Säule ($\alpha' c_A$) und in dem imbibierten Flüssigkeitsvolumen ($\Delta \cdot c_A$) wiederfinden. Also

$$\bar{v}_B c_A = (\bar{v}_B - \bar{v}_A) c_{A\,obs.} + \alpha'_A c_A + \Delta c_A.$$

Hier ist α'_A der Adsorptionskoeffizient von A in Gegenwart von B bei den Konzentrationen c_A resp. c_B der ursprünglichen Lösung. Man erhält hieraus

$$\frac{c_{A\,obs.}}{c_A} = \frac{\bar{v}_B - \Delta - \alpha'_A}{\bar{v}_B - \bar{v}_A}. \qquad [5]$$

Nur wenn $\alpha'_A = \alpha_A$ ist, wird nach Gl. [3] und [5] $c_{A\,obs.} = c_A$. Wie einige Beispiele in Fig. 11 zeigten, trifft dies tatsächlich in kleinen Konzentrationen zu, sonst sind die Abweichungen erheblich und die Methode im allgemeinen als Analysenmethode nicht anwendbar. Allerdings sind bei großen Unterschieden zwischen v_B und v_A die Abweichungen verhältnismäßig klein.

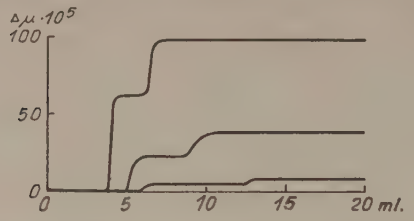


Fig. 11. Frontanalysen von Mischungen von Laurin- und Palmitinsäure in Äthylalkohol. Konzentrationen:
0,5 Proz. L + 0,5 Proz. P,
0,20 Proz. L + 0,20 Proz. P,
0,05 Proz. L + 0,05 Proz. P.
Die Steighöhen entsprechen folgenden Konzentrationen:
0,63 Proz. L + 0,37 Proz. P,
0,236 Proz. L + 0,164 Proz. P,
0,052 Proz. L + 0,048 Proz. P.
(Versuche von Claesson.)

Das Verfahren bietet eine interessante Möglichkeit, die Adsorptionsverdrängung in Mischungen zu studieren. Die Volumina $\bar{v}_A$ und $\bar{v}_B$ erhält man ja direkt, Δ bestimmt man durch Verwendung einer Referenzsubstanz mit sehr kleiner Adsorption. Bestimmt man dann $c_{A\,obs.} : c_A$, so erhält man den Adsorptionskoeffizient α'_A von A in Gegenwart von B. Man ist bei diesem Verfahren nicht daran gebunden, solche Systeme wählen zu müssen, in welchen analytische Methoden zur Bestimmung von A in Gegenwart von B vorliegen.

Da die Bewegung der A-Front durch die Säule nicht von den nachfolgenden Substanzen beeinflußt werden kann, ist $\bar{v}_A$ das spezifische Verzögerungsvolumen $\bar{v}_{rA}$ für A allein bei der Konzentration $c_{A\,obs.}$ Ebenso ist $\bar{v}_B$ in diesem Fall gleich dem spezifischen Verzögerungsvolumen $\bar{v}_{rB}$ von B in Gegenwart von A bei den Konzentrationen der ursprünglichen Lösung. Man kann also schreiben (mit Gleichung [3]):

$$\frac{c_{A\,obs.}}{c_A} = \frac{\alpha'_B - \alpha'_A}{\alpha'_B - \alpha_{A\,obs.}} \qquad [6]$$

Hier ist $\alpha_{A\,obs.}$ der Adsorptionskoeffizient für A, wenn nur A in der Lösung vorliegt, bei der Konzentration $c_{A\,obs.}$

Manchmal sind die Unterschiede in der Adsorptionsfähigkeit so groß, daß die Frontanalyse ohne weiteres eine weitgehende Trennung ermöglicht. Das ist z. B. der Fall bei verschiedenen Lipoiden, deren Adsorptionsverhältnisse Trappe (18—20) untersucht hat. Jedenfalls bekommt man durch eine Frontanalyse immer wertvolle Aufschlüsse über die Möglichkeiten der Trennungen durch die unten beschriebenen Methoden.

Entwicklung durch Elution.

Die zweite Phase des Tswettschen Verfahrens ist die Entwicklung. Ein passendes Lösungsmittel wird durch die Säule gepreßt, wobei die verschiedenen Zonen mit verschiedenen Geschwindigkeiten wandern, so daß sie sich schließlich mehr oder weniger vollständig trennen. Es ist vorteilhaft, zwei verschiedene Typen von Entwicklung zu unterscheiden, nämlich jene durch Elution, deren Prototypus die Entwicklung mit dem ursprünglichen Lösungsmittel ist, und jene durch Verdrängung, wobei die entwickelnde Substanz während des ganzen Prozesses hinter den zu trennenden Komponenten bleibt. Es ist nicht ganz klar, welche von den vielen aus chromatographischer Praxis bekannten Entwicklungsflüssigkeiten zu der einen oder zu der anderen Gruppe zu zählen sind. Die theoretische Behandlung ist bisher nur für die Elution versucht worden. J. Norton Wilson (22) behandelt ausführlich dieses Problem und gelangt zu dem Schluß, daß nicht nur die Vorderseite, sondern auch die Rückseite der Zonen während der Entwicklung scharf bleiben müssen. Das wird aber von der Erfahrung sowohl von der gewöhnlichen chromatographischen Analyse als auch von unseren Messungen nicht bestätigt [Fig. 12, siehe auch Cassidy (15, 16)]. Man kann leicht zeigen, daß die Zonen nur bei konstantem Adsorptionskoeffizient (Henrysche Verteilung) auf beiden Seiten scharf bleiben. Die Krümmung der Adsorptionsisotherme führt zu einer langsameren Wanderung für die verdünnteren Zonen, was eine Ausbreitung der Rückseite mit sich führt. Die vollständige Behandlung des Elutionsproblems läßt sich auf Grund der Ausführungen von Wicke (24) über Desorptionserscheinungen durchführen. Martin und Synge (17) haben von anderem Ausgangspunkt dasselbe Problem behandelt und neuerlich auch Weil-Malherbe (25). Die letzte Arbeit ist dem Verfasser bisher nur als kurzes Referat zugänglich, scheint aber besonders für die praktische Arbeit bequem formulierte Ergebnisse zu enthalten.

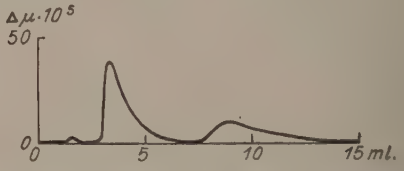


Fig. 12. Entwicklung durch Elution. 5 mg Laurinsäure und 5 mg Palmitinsäure in Äthylalkohol, mit Äthylalkohol entwickelt (Claesson).

Die erwähnten Verfasser gelangen zu dem Ergebnis, daß eine Zone konstanter Konzentration mit einer Geschwindigkeit wandert, die vom Adsorptionskoeffizienten abhängig ist. Auch aus den obigen Betrachtungen läßt sich diese Abhängigkeit leicht herleiten. Bei der Frontanalyse in Fig. 8 oben ist die ganze Säule von

Volumen w und Dichte ϱ mit der adsorbierten Substanz bedeckt, entsprechend dem Adsorptionskoeffizienten a_A bei der fraglichen Konzentration c_A. Dabei wurde ein Volumen $\bar{v} = \bar{v}_r + \Delta$ pro Gramm Adsorbens eingepreßt. Das Verhältnis der Volumengeschwindigkeiten der Zone und der Flüssigkeit ist also

$$\frac{dw}{dv} = \frac{w}{w\varrho\,(\bar{v}_r + \Delta)} = \frac{1}{\varrho\,(\bar{v}_r + \Delta)} = \frac{1}{\varrho\,(a_A + \Delta} \quad [7]$$

Vernachlässigt man also den Term Δ, welcher der Ausbreitung der Lösung zwischen den Körnern des Adsorbens entspricht, so ist die Zonenwanderungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional dem Adsorptionskoeffizienten. Wie schon oben hervorgehoben wurde, muß diese Abhängigkeit zu der Form der Kurven in Fig. 12 Anlaß geben. Hierin liegt der Nachteil dieser Form der Adsorptionsanalyse. Bei starker Adsorption oder langen Säulen, wie man sie für schwierige Trennungen braucht, wirkt diese Ausbreitung sehr störend, und setzt bald eine Grenze für die Möglichkeiten der Methode. Ihre Vorteile hat die Elutionsentwicklung hauptsächlich, wenn die Möglichkeit vorliegt, Eluentien zu verwenden, die die Adsorption ins geradlinige Gebiet der Isotherme verschieben. Siehe besonders die Arbeit von Martin und Synge (17). Diese Anwendung ist bei der hier beschriebenen Form der Adsorptionsanalyse manchmal dadurch erschwert, daß die Elutionsmittel das Meßgebiet des Interferometers überschreiten, was die Einführung von Kompensationsanordnungen notwendig macht und die Arbeit erschwert. Bei schwacher Adsorption, wo man das Lösungsmittel als Elutionsmittel verwenden kann, hat sich jedoch die Methode als gut verwendbar erwiesen, wie in den Messungen mit Fettsäuren von Claesson (5).

Entwicklung durch Verdrängung.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit (6) hat der Verfasser gezeigt, daß bei der Verwendung von stark adsorbierten Substanzen als Verdrängungsmittel die Entwicklung sich prinzipiell ganz anders gestaltet als bei der Elution. Inzwischen haben wir durch viele Versuche die Verwendbarkeit dieser Modifikation der Entwicklung bestätigen können.

Der Unterschied gegenüber der Elutionsentwicklung liegt darin, daß die gelöste Substanz dicht vor der Adsorptionsfront des Verdrängungsmittels durch die Säule wandert, wobei eine Zahl von scharf gegeneinander abgegrenzte Zonen entstehen, die je einer reinen Komponente entsprechen. Nach einer genügenden Wanderung erreicht dabei jede Komponente eine stationäre Konzentration, die dann unabhängig vom Volumen der Säule konstant bleibt. Man kann deshalb viel größere Mengen Adsorbens verwenden, ohne daß die Zonen (wie in der Elutionsentwicklung) sich so stark ausbreiten, daß die Substanzen zu fest haften und zu verdünnte Fraktionen geben. Die stationären Konzentrationen sind charakteristisch für die Substanzen. Sie sind unabhängig von der Menge oder der Konzentration derselben in der Probe und unabhängig von der Gegenwart von Beimengungen: das Adsorptionsdiagramm wird also streng additiv und die theoretische Behandlung wird viel einfacher und durchsichtiger. Das Verdrängungsmittel wandert immer hinter den zu trennenden Substanzen und stört deshalb nicht die interferometrische Ablesung. Ein Nachteil für die Trennung ist jedoch, daß die Zonen dicht nebeneinander liegen und nicht durch Zonen von Lösungsmittel getrennt sind. Diese Schwierigkeit kann man allerdings oft dadurch vermeiden, daß man Substanzen von intermediären Adsorptionsaffinitäten der Probe beimischt, die dann zwischen den zu trennenden Zonen erscheinen. (Wenn man gefärbte Substanzen zwischenschaltet, bekommt man bequeme Indikatoren für die Trennung.)

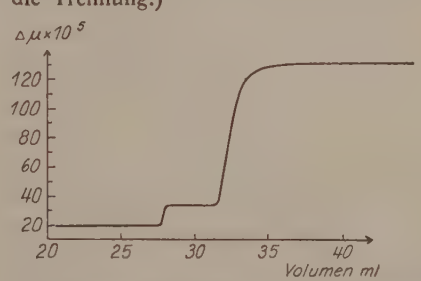


Fig. 13a. Entwicklung durch Verdrängung. 5 mg Saccharose mit 0,5 Proz. Phenollösung verdrängt (0,3 g Carboraffin).

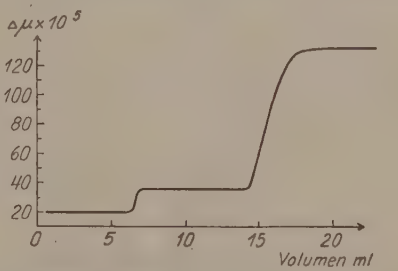


Fig. 13b. Derselbe Versuch wie in Fig. 13a, aber mit 10 mg Saccharose.

Den Verlauf der Verdrängung von nur einer Komponente zeigen die Diagramme (Fig. 13a—b) zweier Versuche mit 5 resp. 10 mg Saccharose und 0,5 proz. Phenollösung als Verdränger. Man sieht, daß die Konzentration unverändert bleibt,

die Schrittlänge aber verdoppelt wird bei Verdoppelung der Menge.

Die Gesetzmäßigkeiten für die Verdrängungsentwicklung lassen sich leicht aus den Adsorptionsisothermen und dem Ausdruck für die Wanderungsgeschwindigkeit einer Zone, Gleichung [7], herleiten. Die Front des Verdrängers D bewegt sich mit der relativen Volumengeschwindigkeit

$$\frac{dw}{dv} = \frac{1}{\varrho\,(a_D + \Delta)}.$$

Bei stationärem Zustand müssen auch die vor der Front wandernden Zonen dieselbe Geschwindigkeit bekommen, d. h. sie müssen sich alle auf solche Konzentrationen einstellen, daß die Adsorptionskoeffizienten alle gleich a_D werden. In Fig. 14 sieht man schematisch, wie dies mög-

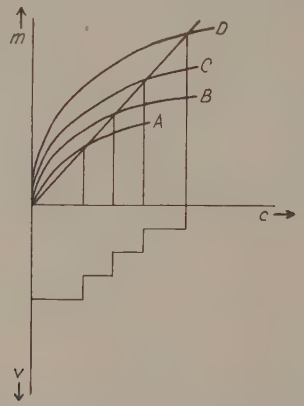


Fig. 14. Graphische Bestimmung der stationären Konzentrationen bei der Verdrängungsentwicklung aus den Adsorptionsisothermen.

lich ist: die Kurven A, B und C sind die Adsorptionsisothermen für drei zu trennende Komponenten, während D die Isotherme für den Verdränger D darstellt. Die Gerade repräsentiert Punkte gleicher Adsorptionskoeffizienten a_D und dessen Schnittpunkte mit den Isothermen geben die stationären Konzentrationen der entsprechenden Zonen. Diese Konzentrationen werden also desto höher, je höher die Isothermen liegen und je höhere Konzentration man für den Verdränger wählt. Fig. 15 zeigt (vgl. Fig. 13a—b) als Beispiel die Verdrängung von 10 mg Saccharose mit 1 Proz. Phenol. Für schwach adsorbiebare Substanzen kann es vorkommen, daß die Isotherme ganz unterhalb der Geraden liegt, so daß man keinen Schnittpunkt bekommt. In diesem Fall wandert die entsprechende Komponente als freie Zone wie bei der Elutionsentwicklung mit dem Lösungsmittel (Fig. 16). Ein stationärer Zustand wird dann nicht erreicht bzw. wird erst bei so tiefer Konzentration erreicht, daß zur Einstellung eine sehr große Menge Adsorbens erforderlich wird.

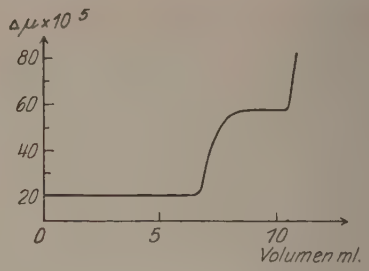


Fig. 15. Verdrängung von 10 mg Saccharaose mit 1 Proz. Phenollösung (0,3 g Carboraffin).

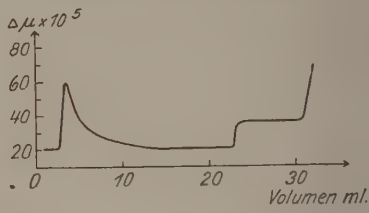


Fig. 16. Verdrängung von 10 mg Glukose und 10 mg Saccharose mit 0,5 Proz. Phenollösung (0,6 g Carboraffin).

Die verschiedenen Komponenten werden also sukzessiv nach ihrer Adsorptionsaffinität im Filtrat erscheinen. Die erforderlichen Mengen von Adsorbens sind besonders bei starker Adsorption und hoher Konzentration (starke gegenseitige Verdrängung der Komponenten) oft erstaunlich klein, und es scheint, als ob man durch dieses Verfahren Trennungen ausführen könnte, die mit anderen Adsorptionsmethoden kaum möglich sind. wie z. B. Saccharose-Maltose (Fig. 17).

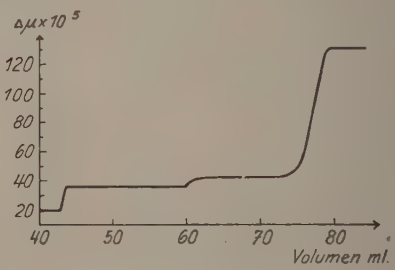


Fig. 17. Verdrängung von 25 mg Saccharose und 25 mg Maltose mit 0,5 Proz. Phenollösung (1,5 g Carboraffin).

Die Vorzüge dieses Verfahrens liegen vor allem in der Vermeidung des „Nachhinkens" kleiner Konzentrationen (vgl. oben unter Elutionsentwicklung). Nehmen wir z. B. eine Substanz B, deren Adsorptionsisotherme zwischen denen von A und C liegt. Während in einer Lösung, in welcher B allein zugegen ist, die Hinterseite der B-Zone wegen des mit abnehmender Konzentration stark zunehmenden Adsorptionskoeffizienten a_B immer stärker verzögert und dadurch allmählich die ganze Zone verdünnt

wird, werden die Verhältnisse ganz anders, wenn eine Zone von *C* unmittelbar nach *B* folgt. In der *C*-Zone zurückbleibende *B*-Substanz muß nämlich bei beliebig kleiner Konzentration von *B* immer einen kleineren Adsorptionskoeffizienten und deshalb auch eine größere Wanderungsgeschwindigkeit als *C* zeigen. Auch die letzten Spuren von *B* haben deshalb eine ausgeprägte Tendenz der *C*-Zone vorauszueilen, und entsprechendes gilt für Spuren von *A* in *B*.

Die Behauptung, daß in einer Mischung von zwei adsorbierbaren Substanzen *A* und *B* (Adsorptionsaffinität $A < B$) der Koeffizient α_A bei beliebiger Konzentration kleiner als α_B sein muß, gilt nur unter der Voraussetzung, daß die Substanzen *A* und *B* um dieselben Adsorptionsstellen konkurrieren, ist aber dann selbstverständlich. Kohle gilt im allgemeinen als ein ziemlich unspezifisches Adsorbens, doch spezifische Effekte kommen vor. So hat Claesson gefunden (unveröffentlicht), daß Nitroverbindungen, die aus Äthylalkohol auf Kohle sehr stark adsorbiert werden, und zwar stärker als Fettsäuren, wie Palmitin- und Stearinsäure, letztere doch nicht verdrängen können. Offenbar bedeuten derartige Effekte eine Begrenzung der Verwendbarkeit der Methode sowohl bei der Wahl des Verdrängungsmittels als auch für die Trennungsmöglichkeiten.

Bestimmt man in Versuchen wie in Fig. 13 analytisch die Menge Substanz, die verdrängt wird, so findet man im allgemeinen nur 85 bis 95 Proz. der ursprünglichen Menge. Die Verluste hängen vielleicht teilweise mit den eben erwähnten Effekten zusammen. Auf aktiver Kohle scheint außerdem eine geringe Quantität außerordentlich stark festgehalten zu werden, vielleicht durch einen irreversiblen Prozeß. Zur Vermeidung dieses Verlustes hat Claesson (unveröffentlicht) mit teilweise abgesättigtem Filter gearbeitet. Ein Filter für Fettsäureanalysen wurde vor der Analyse zuerst mit Stearinsäure in Alkohol behandelt, dann mit Alkohol so ausgewaschen, bis keine Stearinsäure abgegeben wird. Die Verluste werden bei Verwendung eines solchen Filters viel kleiner, und ein und dasselbe Filter kann für mehrere Analysen benutzt werden.

Hahn und der Verfasser benutzen ein ähnliches Verfahren (siehe die folgende Arbeit). Das Filter wird z. B. mit 0,1 proz. Phenol abgesättigt. Ohne zu waschen, setzt man dann die Probe hinzu, die auch 0,1 proz. Phenol enthalten soll. Man verdrängt dann z. B. mit 0,5 proz. Phenol. Durch diese „Differenzverdrängung" werden die Verluste stark herabgesetzt. Außerdem ist die Vorbehandlung vorteilhaft wegen der verbesserten Trennungsmöglichkeiten: die Adsorption der schwächer adsorbierten Substanzen wird durch die Vorbehandlung stärker herabgesetzt als die der stark adsorbierbaren Komponenten.

Die Arbeit wurde durch „Svenska Nationalföreningen mot Tuberkulos" finanziell unterstützt.

Zusammenfassung.

Einige neue Verfahren der Adsorptionsanalyse von Lösungen werden beschrieben, die auf kontinuierliche Konzentrationsbestimmungen der die Adsorptionssäule verlassenden Lösung beruhen. Die Konzentrationbestimmungen werden mit Hilfe der Schlierenmethode oder (vorteilhafter) mit einem besonders konstruiertem Mikrointerferometer ausgeführt. Diese Verfahren ermöglichen ein quantitatives Studium der Trennungsvorgänge auch bei ungefärbten Substanzen. Drei verschiedene Möglichkeiten der Adsorptionsanalyse (Frontanalyse, Elutionsentwicklung und Verdrängungsentwicklung) werden theoretisch beschrieben und an Hand experimenteller Beispiele näher beleuchtet. Mit den beschriebenen Methoden lassen sich sehr kleine Unterschiede in den Adsorptionsaffinitäten von Stoffen zu ihrer Trennung ausnutzen.

Schrifttum.

1. A. Tiselius, Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. B **14**, Nr. 22 (1940).
2. A. Tiselius, Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. B **14**, Nr. 32 (1941).
3. A. Tiselius, Science **94**, 145 (1941).
4. S. Claesson, Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. A **15**, Nr. 9 (1941).
5. A. Tiselius und S. Claesson, Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. B **15**, Nr. 18 (1942).
6. A. Tiselius, Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. A **16**, Nr. 18 (1943).
7. L. Zechmeister u. L. Cholnoky, Die chromatographische Adsorptionsmethode (Berlin 1938).
8. E. Waldschmidt-Leitz und F. Turba, J. prakt. Chem. **156**, 55 (1940).
9. E. Waldschmidt-Leitz und F. Turba, J. prakt. Chem. **158**, 72 (1941).
10. F. Turba, Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 1829 (1941).
11. F. Turba und M. Richter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 340 (1942).
12. Th. Wieland, Z. physiol. Chem. **273**, 24 (1942).
13. Th. Wieland, Naturwiss. **30**, 374 (1942).
14. K. Freudenberg, H. Walch und H. Molter, Naturwiss. **30**, 87 (1942).
15. H. G. Cassidy und Scott E. Wood, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2628 (1941).
16. H. G. Cassidy, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2735 (1941).
17. A. J. P. Martin und R. L. M. Synge, Biochemical J. **35**, 1358 (1941).
18. W. Trappe, Biochem. Z. **305**, 150 (1940).
19. W. Trappe, Biochem. Z. **306**, 316 (1940).
20. W. Trappe, Biochem. Z. **307**, 97 (1941).
21. G. Schramm und J. Primosigh, Ber. Dtsch. chem. Ges. **76**, 373 (1943).
22. J. Nort. Wilson, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1583 (1940).
23. A. Tiselius, Kolloid-Z. 85, 129 (1938).
24. E. Wicke, Kolloid-Z. **93**, 129 (1940).
25. H. Weil-Malherbe, Biochemical J. **36**, Nr. 12, XX (1942).

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig, Abteilung für angewandte physikalische Chemie.

Interferenzanordnung zur Messung der Diffusion in Flüssigkeiten.

Von Heinz Rögener (Straßburg). (Eingegangen am 30. Juli 1943)

§ 1: Aufgabenstellung.

Die Aufgabe, den Koeffizienten der gegenseitigen Diffusion farbloser Flüssigkeiten nach einem optischen Verfahren zu bestimmen bei möglichst kurzen Beobachtungszeiten und geringen Unterschieden der Brechungsindizes, gab uns Veranlassung zur Ausarbeitung einer Interferometeranordnung. Über den grundsätzlichen Aufbau konnte bereits an anderer Stelle berichtet werden[1]). Inzwischen wurde von uns die praktische Anwendbarkeit bei höheren Temperaturen erprobt, und ferner wurden die optischen Verhältnisse genauer untersucht. Über diese beiden Punkte soll die vorliegende Arbeit berichten.

§ 2: Gesamtanordnung.

Das Prinzip sei noch einmal kurz dargestellt. Die beiden Flüssigkeiten, deren gegenseitige Diffusion gemessen werden soll, sind in einer Glaskammer mit planparallelen Wänden senkrecht übereinander geschichtet. Ein Lichtbündel wird durch einen Doppelspalt in zwei kohärente Teilbündel aufgespalten, die die Flüssigkeitsschicht in verschiedener Höhe durchsetzen und anschließend zur Interferenz gebracht werden. Aus der Interferenzfigur läßt sich der Unterschied der Brechungsindizes an den beiden Durchtrittsstellen des Lichtes entnehmen und damit der Verlauf des Brechungsindex bestimmen, wenn man die Kammer senkrecht an dem ruhenden Doppelspalt vorbeiführt. Fig. 1 zeigt die Orientierung der Diffusionsschicht zur Lichtrichtung, Fig. 2 den Verlauf des Brechungsindex in der Schicht. Δn ist der bei senkrechter Bewegung der Kammer beobachtete optische Gangunterschied für die beiden Strahlen, aus dem man in einfacher Weise den Gang des Brechungsindex selbst konstruieren kann; solange sich der eine Spalt im — von der Diffusion nicht erfaßten Gebiet — mit konstantem Brechungsindex befindet, liefert der optische Gangunterschied den Anfangsverlauf des Brechungsindexes selbst, später ergibt sich n in Höhe des Spaltes 2 durch Addition des Gangunterschiedes Δn zum Wert von n in der Höhe des Spaltes 1.

Fig. 3 zeigt die gesamte Versuchsanordnung. Die Kammer ist auf einem senkrecht verschiebbaren Mikrometerschlitten befestigt und befindet sich in einem doppelwandigen Thermostaten (Fig. 4). Zwei durch planparallele Glasplatten abgedeckte Öffnungen dienen zum Lichtdurchtritt. In die eine Öffnung ist der Doppelspalt D eingesetzt mit horizontaler Spaltlage.

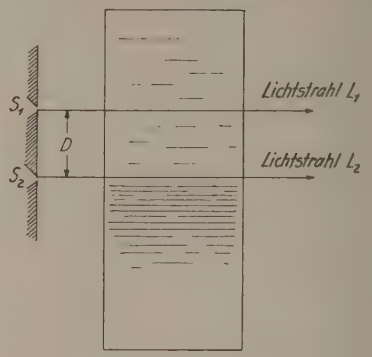


Fig. 1. Prinzip der Meßanordnung.

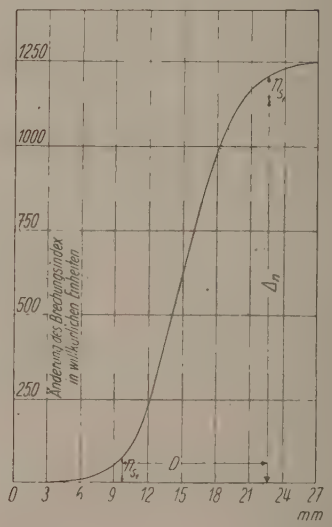


Fig. 2. Beispiel einer gemessenen Diffusionskurve.

Der Thermostat wird in ein Zeiss-Gasinterferometer hineingesetzt, aus dem der zugehörige Doppelspalt entfernt wird, da dessen Spaltbreite zu groß für die vorliegende Aufgabe ist.

Als Lichtquelle dient eine Hg-Höchstdrucklampe, deren Strahlung mit einem geradsichtigen Prisma spektral zerlegt wird; zur Beobachtung wurde die grüne Linie des Spektrums benutzt. Der Eintrittsspalt des Interferometers ist horizontal gestellt.

Die benutzte Kammer besteht aus zwei Einzelkammern, die durch eine schmale (2 mm breite) senkrechte Wand getrennt sind (Fig. 4).

[1]) H. Rögener, Z. Elektrochem. **47**, 164 (1941).

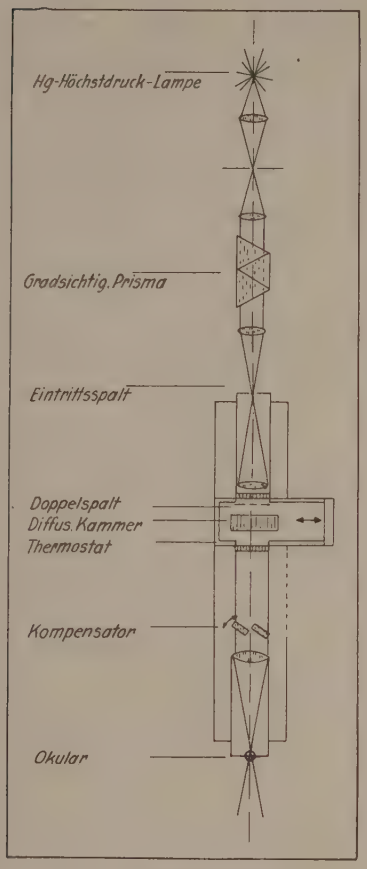


Fig. 3. Gesamtanordnung.

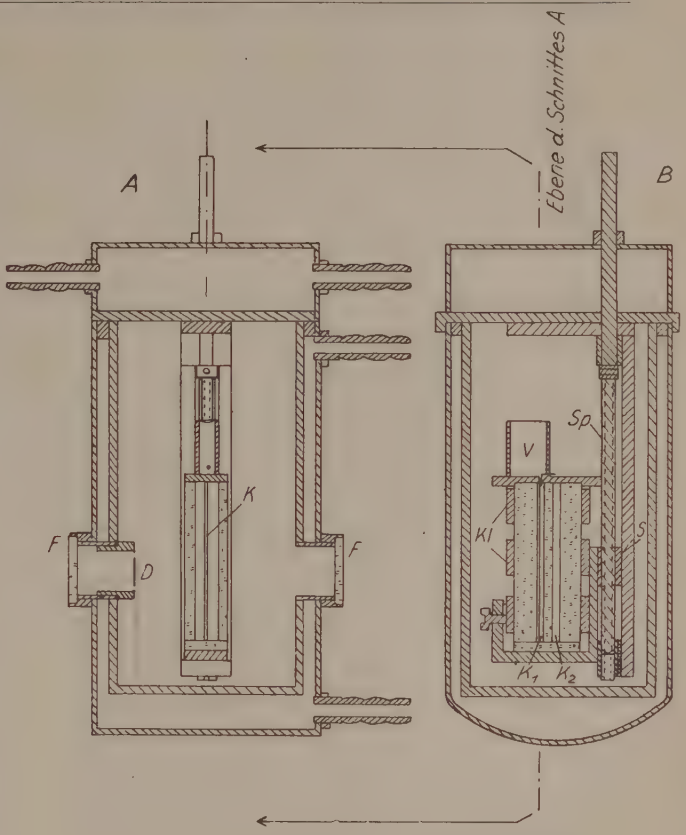


Fig. 4. Thermostat mit Mikrometerschlitten und Meßkammer.

D = Doppelspalt,
F = Fenster,
K_1 = Diffusionskammer,
K_2 = Vergleichskammer,
K = Kapillare zur Unterschichtung der schweren Flüssigkeit,
V = Vorratsbehälter für die schwere Flüssigkeit,
S = Mikrometerschlitten,
Sp = Mikrometerspindel (Ganghöhe 0,75 mm),
Kl = Klammern zum Aufpressen der Deckplatten (im Schnitt A nicht mitgezeichnet).

Der Diffusionsvorgang läuft nur in der einen ab, während die andere mit homogener Flüssigkeit gefüllt ist. Die von uns benutzte Kammer war durch Aufsprengen zweier planparalleler Glasplatten auf die Distanzstege zusammengesetzt (Hersteller: Bernhard Halle Nachf., Berlin-Steglitz); damit der Kontakt auch bei höherer Temperatur gesichert blieb, waren zusätzlich Klammern angebracht.

Zur Durchführung eines Versuchs wurde in der einen Kammer die schwerere Flüssigkeit mit einer Kapillaren unter die leichtere geschichtet. Im allgemeinen bildet sich auch bei geringem Dichteunterschied eine gute Anfangstrennebene aus. Wir konnten feststellen, daß die Unterschichtung noch verbessert werden kann durch einen Temperaturunterschied der beiden Flüssigkeiten bis zu 10°, der im Sinne einer Erhöhung des Dichteunterschiedes gewählt wurde; das Verfahren ist zulässig, solange der Temperaturausgleich rasch im Vergleich zum merkbaren Diffusionsfortschritt erfolgt. Im Interferometer liegen zwei senkrechte Interferenzstreifensysteme dicht nebeneinander. Das eine Streifensystem ist durch Überlagerung der die Vergleichskammer durchsetzenden Lichtbündel entstanden und dient, da es bei einer Vertikalbewegung der Kammer stehen bleibt, als Nullmarke. Das andere System zeigt bei Vertikalbewegung der Kammer eine Verschiebung. Man zählt in üblicher Weise die Zahl der am Nullsystem vorbeigewanderten Streifen ab, Verschiebungen um Bruchteile eines Streifens lassen sich mit dem Kompensator ausmessen, und ordnet die Gesamtverschiebung dem Betrag der Vertikalbewegung der Kammer zu. Bei unseren Versuchen betrug die Vertikalverschiebung zwischen zwei Meßpunkten 0,75 mm.

§ 3: Genauere Untersuchung des Strahlengangs.

Gegen die beschriebene Anordnung kann auch der zuerst von Stefan[2]) bei Versuchsanlagen dieser Art erhobene Einwand geltend gemacht werden: Der Lichtstrahl durchsetzt nicht geradlinig die Diffusionsschicht, sondern wird auch bei horizontalem Einfall gekrümmt, so daß der gemessene Brechungsindex sich nicht auf eine bestimmte Höhe bezieht, sondern einen Mittelwert über eine größere Schichtdicke darstellt. Wir haben daher die optischen Verhältnisse und die an der elementaren Auswertung anzubringenden Korrekturen genauer untersucht. —

Jeder der beiden bei unseren Versuchen waagerecht angeordneten Spalte ist Ausgangsgerade von ebenen Lichtquellen aller noch möglichen Normalrichtungen n. Greifen wir die Wellensysteme mit waagerechter Fortschreitungsrichtung heraus. Durch eine Linse werden die beiden Wellensysteme in einem bestimmten Punkt 0 der Brennebene vereinigt und ergeben dort je nach ihrem optischen Phasenunterschied Helligkeit oder Dunkelheit (Fig. 5). Entsprechende Paare mit anderer Normalenrichtung werden in anderen Punkten vereinigt, in dieser Weise entsteht das beobachtete Interferenzstreifensystem.

Fig. 5. Vereinigung paralleler Teilbündel in der Brennebene einer Linse.

Durchlaufen die Lichtwellen eine planparallele Schicht eines Mediums mit veränderlichem Brechungsindex, so verlassen sie infolge Strahlkrümmung dasselbe unter einem vom Eintrittswinkel verschiedenen Winkel; speziell treten die im Punkte 0 vereinigten Lichtwellen jetzt geneigt gegen die Horizontale in die Schicht ein. Von Interesse ist nur der Brechungsindex in Höhe des Spaltes S_1 bzw. S_2 oder auch die optische Weglänge $n \cdot x_0$, wobei x_0 die Strecke PQ se: und n der Brechungsindex in der betrachteten Höhe (Fig. 6). Der im Punkt 0 mit dem aus S_2

[2]) J. Stefan, Wien. Ber. II, 78, 957 (1878).

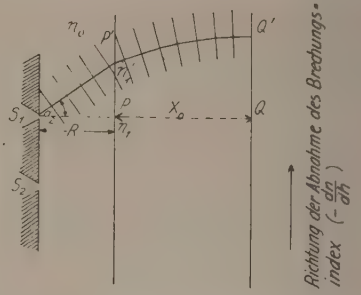


Fig. 6. Verlauf eines waagerecht austretenden Lichtstrahls in einer Schicht mit veränderlichem Brechungsindex.

austretenden Strahl wieder zur Vereinigung gebrachte Strahl nimmt jedoch tatsächlich einen ganz anderen Weg durch die Schicht. Unsere genaue Aufgabe ist es daher, die optische Weglänge der beiden Strecken $S_1 PQ$ und $S_1 P'Q'$ miteinander zu vergleichen. Als Strahl kann im vorliegenden Fall eines isotropen Stoffes eine Kurve bezeichnet werden, deren Tangente in jedem Punkt mit der Normalen des Wellensystems übereinstimmt.

Als Ausgangspunkt für die Berechnung der Bahn des Lichtstrahls kann man das Bild eines aus ebenen Platten geschichteten Mediums mit von Platte zu Platte sprunghaft abnehmendem Brechungsindex wählen und das Brechungsgesetz in der Form

$$n_1 \cdot \cos \alpha_1 = n_2 \cdot \cos \alpha_2 = n_3 \cdot \cos \alpha_3$$

ansetzen (Fig. 7). Der Ausdruck ist ganz unab-

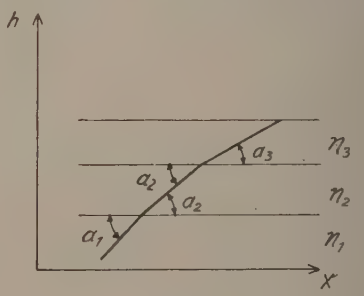


Fig. 7.

hängig von der Höhe der einzelnen Platte, man kann diese daher beliebig dünn wählen; der Lichtstrahl gehorcht dann also dem Gesetz

$$n_1 \cdot \cos \alpha_1 = n \cdot \cos \alpha = \text{const.} \qquad (2)$$

dabei ist n der Brechungsindex in beliebiger Höhe h und α der Neigungswinkel des Strahls gegen die x-Achse in derselben Höhe. Ist der Verlauf des Brechungsindex bekannt, so kann man noch in einem Anfangspunkt die Anfangsneigung α_1 des Strahls beliebig wählen; dann ist aber der Gesamtverlauf des Lichtstrahls ein-

deutig festgelegt. Auf einer Kurve kann man den Winkel α als Parameter einführen und dann die Koordinaten x und h jedes Kurvenpunktes als Funktion des Winkels α berechnen.

Für die differentielle Abhängigkeit der Größen x, h und der Bogenlänge s, die für die spätere Bestimmung der optischen Weglänge von Interesse ist, ergibt sich folgende elementare Berechnung[3]):

$$\frac{dx}{d\alpha} = \frac{dx}{dh} \cdot \frac{dh}{dn} \cdot \frac{dn}{d\alpha} = \operatorname{cotg}\alpha \cdot \frac{dh}{dn} \cdot \frac{dn}{d\alpha} \tag{2}$$

$$\frac{dh}{d\alpha} = \frac{dh}{dn} \cdot \frac{dn}{d\alpha} \tag{3}$$

$$\frac{ds}{d\alpha} = \frac{ds}{dh} \cdot \frac{dh}{dn} \cdot \frac{dn}{d\alpha} = \frac{1}{\sin\alpha} \cdot \frac{dh}{dn} \cdot \frac{dn}{d\alpha} \tag{4}$$

Differentiation des Brechnungsgesetzes liefert:

$$dn \cdot \cos\alpha - n \cdot \sin\alpha\, d\alpha = 0; \quad \frac{dn}{d\alpha} = \operatorname{tg}\alpha \cdot n$$

damit wird aus den Gleichungen (2, 3, 4):

$$\frac{dx}{d\alpha} = \frac{dh}{dn} \cdot n$$

$$\frac{dh}{d\alpha} = \frac{dh}{dn} \cdot n \cdot \operatorname{tg}\alpha$$

$$\frac{ds}{d\alpha} = \frac{dh}{dn} \cdot n \cdot \frac{1}{\cos\alpha}$$

Zur Vereinfachung setzen wir ein konstantes Gefälle des Brechungsindex voraus, also

$$\frac{dn}{dh} = \frac{1}{p} = \text{const.},$$

damit erhalten wir unter Berücksichtigung des ursprünglichen Brechungsgesetzes:

$$\frac{dx}{d\alpha} = p \cdot \frac{n_1 \cos\alpha_1}{\cos\alpha}, \text{ integriert: } x(\alpha) - x(\alpha_1) = p\, n_1 \cos\alpha_1 \cdot \int_{\alpha_1}^{\alpha} \frac{d\alpha}{\cos\alpha}; \tag{5a}$$

$$\frac{dh}{d\alpha} = p \cdot \frac{n_1 \cos\alpha_1}{\cos^2\alpha} \cdot \sin\alpha \text{ integriert: } h(\alpha) - h(\alpha_1) = p\, n_1 \cos\alpha_1 \cdot \left(\frac{1}{\cos\alpha} - \frac{1}{\cos\alpha_1}\right); \tag{5b}$$

$$n \cdot \frac{ds}{d\alpha} = p \cdot \frac{n_1^2 \cos^2\alpha_1}{\cos^3}, \text{ integriert: } \int_{\alpha_1}^{\alpha} n \frac{ds}{d\alpha} \cdot d\alpha = \int_{\alpha_1}^{\alpha} \frac{d\alpha}{\cos^3\alpha} \cdot p\, n_1^2 \cos^2\alpha_1.^{3}) \tag{6}$$

Der von uns betrachtete Strahl ist dadurch ausgezeichnet, daß er nach Durchlaufen der ganzen Schicht von der Breite x_0 unter dem Winkel $\alpha = 0$ austritt, so daß (5a), (6) die spezielle Form

$$x_0 = p\, n'_1 \cdot \cos\alpha_1 \int_{\alpha_1}^{0} \frac{d\alpha}{\cos\alpha} \tag{5a}$$

$$\int_{P'}^{Q'} n\, ds = p\, n'^2_1 \cos^2\alpha_1 \int_{\alpha_1}^{0} \frac{d\alpha}{\cos^3\alpha} \tag{6}$$

annehmen.

Ist die Krümmung nicht zu stark, so wird der Strahl auch nur unter einem sehr kleinen Winkel α_1 in die Schicht eintreten, so daß wir $\cos\alpha_1$ und $\cos\alpha$ in Potenzreihen entwickeln und Näherungswerte berechnen können.

$$x_0 \approx p n'_1 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_1^2}{2}\right) \cdot \int_{\alpha_1}^{0} \left(1 + \frac{\alpha^2}{2}\right) d\alpha \approx -p \cdot n'_1 \cdot \left(\alpha_1 - \frac{\alpha_1^3}{2} + \frac{\alpha_1^3}{6}\right) \tag{5a''}$$

$$\int_{P'}^{Q'} n\, ds \approx p n'^2_1 \left(1 - \frac{\alpha_1^2}{2}\right) \cdot \int_{\alpha_1}^{0} \left(1 + \frac{3}{2}\alpha_1^2\right) d\alpha \approx -p n'^2_1 \left(\alpha_1 - \frac{\alpha_1^3}{2}\right) \tag{6''}$$

Damit ist zunächst die optische Weglänge $P'Q'$ näherungsweise bestimmt. Der außerhalb der Kammer liegende Teil ist

$$\int_{S_1}^{P'} n\, ds = \frac{R \cdot n_0}{\cos\alpha_2} \approx R\, n_0 \cdot \left(1 + \frac{\alpha_1^2}{2}\right) \approx R\, n_0 \cdot \left[1 + \frac{\alpha_1^2}{2}\left(\frac{n_1}{n_0}\right)^2\right]^{*} \tag{7}$$

* n_0 Brechungsindex außerhalb der Kammer.

Damit sind wir in der Lage, den optischen Gangunterschied für die beiden Strecken $S_1P'Q'$ und S_1PQ zu berechnen.

$$\int_{S_1P'Q'} n\, ds - \int_{S_1PQ} n\, ds = \int_{P'}^{Q'} n\, ds - n'_1 x_0 + \int_{S_1}^{P'} n\, ds - \int_{S_1}^{P} n\, ds \quad (n'_1 \text{ Brechungsind. bei } P') \tag{8}$$

$$= -p\, n'^2_1 \cdot \left(\alpha_1 - \frac{\alpha_1^3}{2}\right) - n_1 x_0 + (n_1 - n'_1) \cdot x_0 + \int_{S_1}^{P'} n\, ds - \int_{S_1}^{P} n\, ds$$

$$= -p\, n'^2_1 \cdot \left(\alpha_1 - \frac{\alpha_1^3}{2}\right) + p\, n'^2_1 \cdot \left(\alpha_1 - \frac{\alpha_1^3}{2} + \frac{\alpha_1^3}{6}\right) + (n_1 - n'_1) \cdot x_0 + \int_{S_1}^{P'} - \int_{S_1}^{P}$$

$$= p\, n'^2_1 \cdot \frac{\alpha_1^3}{6} + (n_1 - n'_1) \cdot x_0 + R\, n_0 \left[1 + \frac{\alpha_1^2}{2} \cdot \left(\frac{n'_1}{n_0}\right)^2\right] - R\, n_0$$

$$= p\, n'^2_1 \frac{\alpha_1^3}{6} + \frac{R\alpha_1}{p} \cdot \frac{n'_1}{n_0} x_0 + R \cdot \frac{\alpha_1^2}{2} \cdot \left(\frac{n'_1}{n_0}\right)^2$$

(und mit $x_0 \approx -p\, n'_1 \alpha_1$:)

$$= -p\, n'^2_1 \frac{x_0^3}{6\, p^3\, n'^3_1} - \frac{R x_0^2}{p^2 n_0} + \frac{R\, x_0^2}{2\, p^2 n_0}$$

[3]) E. v. Heydebrand u. d. Lasa, Ann. d. Phys. (5) 37, 589 (1940). Wir haben uns bei unseren Berechnungen eng an die Methoden dieser Arbeit angeschlossen.

$$\int_{S_1P'Q'} n\,ds - \int_{S_1PQ} n\,ds = -\frac{x_0^3}{6p^2n'_1} - \frac{R\,x_0^2}{2p^2n_0}. \tag{9}$$

Das negative Vorzeichen zeigt an, daß trotz der Verlängerung des Lichtweges gegenüber dem geradlinigen Weg die optische Weglänge kleiner geworden ist durch die Verlagerung in einen Bereich mit kleinerem Brechnungsindex.

Damit die Diffusionskurve überhaupt mit hinreichender Genauigkeit ausgemessen werden kann, muß der Gangunterschied für die beiden kohärenten Lichtbündel natürlich einen bestimmten Mindestwert besitzen; dieser Gangunterschied der austretenden Bündel, gemessen in Vakuumwellenlängen, ist bekanntlich

$$z = \frac{x_0}{\lambda_v} \cdot (n_1 - n_2) \tag{10}$$

(n_1—n_2) Differenz der Brechungsindizes in den beiden Höhen; x_0 waagerechte Schichtdicke in Zentimeter, λv Lichtwellenlänge im Vakuum in Zentimeter. Das Produkt

$$x_0 \cdot (n_1 - n_2) = x_0 \cdot \frac{D}{p}$$

(wobei D der Spaltabstand ist) darf also einen Mindestwert nicht unterschreiten. Ein kleiner Wert von n_1—n_2, d. h. großer Wert von p, kann zunächst durch Wahl einer hinreichend großen Schichtdicke x_0 ausgeglichen werden. Nun zeigt aber Gleichung (9), daß die anzubringende Korrektur immer größer wird mit wachsender Schichtdicke x_0, auch bei konstantem $\frac{x_0}{p}$. Dadurch wird dem Verfahren also eine Grenze in der Anwendbarkeit gesetzt, falls man nicht zu einem erheblich komplizierteren Auswertungsverfahren übergehen will, dessen Gesetze jedoch erst durch Berücksichtigung höherer Näherungen bei der Berechnung des Strahlenganges ermittelt werden müßten.

Als Beispiel sei die Korrektur angegeben, die an der in Fig. 2 dargestellten Messung anzubringen ist. Im Gebiet des steilsten Anstiegs der Kurve müssen die Punkte um etwa 0,25 Prozent des Ordinatenhöchstwertes nach oben verschoben werden; in der Zeichnung fällt die korrigierte Kurve praktisch noch mit der unkorrigierten zusammen. Die Genauigkeit, mit der die Streifenverschiebung gemessen werden kann, liegt in derselben Größenordnung. Im allgemeinen wird man danach die durch Krümmung des Strahlenganges entstehenden Fehler vernachlässigen können.

§ 4: Anwendungsbereich.

Die Anordnung gehört zu den Mikromethoden. Die Versuchsdauer beträgt bei Diffusionskoeffizienten von 1 cm², die der Diffusion von aus wenigen Atomen bestehenden Molekülen in Wasser bei Zimmertemperatur entsprechen, etwa 30 Minuten; sie wächst natürlich umgekehrt proportional dem Diffusionskoeffizienten.

Da bei jeder Messung die gesamte Diffusionskurve aufgenommen wird, so kann man stets gleichzeitig die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, die ja in vielen Fällen vorliegt, genau bestimmen.

Die Messungen wurden nach höheren Temperaturen bis 70° C ausgedehnt und führten, wie nachstehende Arbeit von Verstraete und Graßmann zeigt, zu gut auswertbaren Ergebnissen. In einer folgenden Mitteilung werden weitere solcher Ergebnisse mitgeteilt werden.

Zusammenfassung.

Es wird die Weiterentwicklung einer Mikromethode zur Messung der Diffusion in Flüssigkeiten beschrieben. Die Anordnung beruht auf der Benutzung des Interferenzprinzips; sie erwies sich als geeignet für Messungen zwischen Zimmertemperatur und + 70° C. Der Strahlengang wurde genauer untersucht. Die an der einfachsten Auswertung anzubringenden Korrekturen ergeben sich als sehr geringfügig.

Aus der Kolloidabteilung und der Abteilung für angewandte physikalische Chemie des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Über die Diffusionskonstante und die Teilchengröße des Saponins der weißen Seifenwurzel (Sapoalbin).

Nachträglich eingegangene Arbeit zum Wolfgang-Ostwald-Geburtstagsheft.

Von E. O. K. Verstraete (Gent, Belgien, z. Z. Leipzig) und Ingeborg Graßmann (Leipzig).

(Eingegangen am 29. Mai 1943)

Bekanntlich zeigt das Saponinsol im Ultramikroskop nur einen sehr schwachen Tyndallkegel. Auch in den üblichen Zellen oder Mikrokataphorese-Küvetten sind die Saponinteilchen kaum sichtbar. Man kann deshalb nicht erwarten, die Teilchengröße in einem Saponinsol durch die eine oder andere Zählmethode bestimmen zu können. Diese Tatsache erklärt sich daraus, daß das Saponinsol offenbar sehr hochdispers ist, so daß die Saponinmizellen unterhalb

der ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze liegen, und weiter, daß sie als hydrophile Kolloide eine sehr geringe Lichtstreuung zeigen.

Die von H. Rögener[1]) ausgearbeitete Interferenzmethode zur Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit war uns ein willkommenes Hilfsmittel, um den Zerteilungszustand des Saponins näher zu studieren. Bezüglich der Einzelheiten der Aufstellung und der Auswertung der Resultate verweisen wir auf die voranstehende Arbeit von Rögener. Diese Methode erlaubte uns weiter, auch eine von uns festgestellte Eigentümlichkeit des Saponins von dieser Seite aus zu betrachten: das Sapoalbin ist sehr löslich in Wasser, jedoch unlöslich in absolutem Alkohol. Bei einer entsprechend gewählten Saponinkonzentration (5 bis 10 Proz.) zeigt 30proz. Äthylalkohol eine relativ minimale Löslichkeit mit Gelbildung, wohingegen in 50proz. Alkohol eine relativ maximale Löslichkeit auftritt[2]). Dies führte uns dazu, die Diffusion des Saponins in Wasser, in ca. 30proz. und ca. 50proz. Alkohol zu bestimmen, mit dem Ziel, aus den Diffusionskonstanten und mit dem üblichen Vorbehalt die Radien der Teilchen zu berechnen. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

Als Ausgangsprodukt verwendeten wir das Saponinum purum album Merck, ein weißes Handelsprodukt, das ungefähr 2,7 Proz. Asche enthält. Dieses Saponin wurde in einem rotierenden Elektrodialysator nach Brintzinger (35 mA, 220 V =) durch Zellophan dialysiert, bis die Stromstärke sich praktisch nicht mehr änderte. Die durch das Freiwerden der Säurefunktion des Saponinmoleküls sauer reagierende Lösung wurde darauf sofort mittels einer Heizplatte und einem Föhn bei 50° eingedampft. Der Trockenrest wurde gepulvert und zur Herstellung der Lösungen verwendet. Der Aschegehalt betrug allerdings noch 0,64 Proz.

Der Meßvorgang war dem von Rögener beschriebenen vollkommen gleich. Als Lösungsmittel wurden Wasser und Wasser-Äthylalkoholgemische mit 28,8 und 48,0 Proz. Alkohol verwendet. Weil bloß klare Lösungen in Anwendung kommen können, durften wir keine zu hohe Saponinkonzentration anwenden, daher wurde eine 1proz. Lösung gewählt. Alle Lösungen waren klar und gut fließend, die oben erwähnte Trübung und Gelbildung in Alkohol trat noch nicht auf; man durfte aber annehmen, daß die Neigung zur Gelbildung bzw. zur besseren Löslichkeit im Prinzip auch hier schon vorhanden war.

An einer speziellen Messung sei der Gang der Auswertung erläutert. Fig. 1 zeigt zwei

[1]) H. Rögener, Z. Elektrochem. **47**, 164 (1941).
[2]) E. O. K. Verstraete, Kolloid-Z. **104**, 96 (1943).

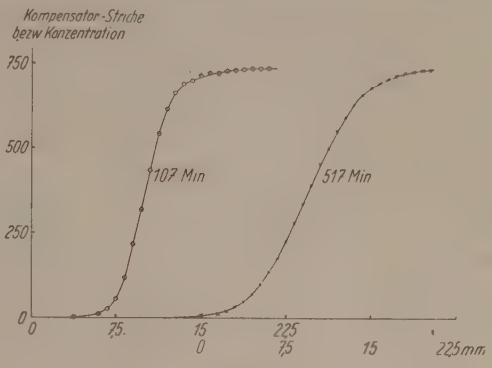


Fig. 1

aufgenommene Diffusionsverteilungskurven; die erste wurde 107 Minuten, die zweite 517 Minuten nach Ansetzen des Versuches gemessen. Als Ordinate ist die Differenz des Brechungsindex gegen reines Wasser bzw. die ihr proportionale Konzentration des Saponins in willkürlichen Einheiten, als Abzisse die Höhe über der Trennebene in Millimeter aufgetragen. Man darf bei den vorliegenden experimentellen Verhältnissen die Schicht als unendlich ausgedehnt nach oben und unten annehmen. Dann läßt sich die ideale Diffusionsverteilung bekanntlich darstellen durch die Formel

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \cdot \left\{ 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi \right\} = f\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad [1]$$

wobei $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi$ das Gaußsche Fehlerintegral ist, das man tabelliert findet, z. B. in den Funktionstafeln von Jahnke-Emde. Man denke sich die Gleichung

$$\frac{c}{c_0} = f\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

nach $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ aufgelöst, also $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = g\frac{c}{c_0}$.

Für ein festgehaltenes Konzentrationsverhältnis $\frac{c}{c_0}$ ist also $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ und damit $\frac{x^2}{4Dt} = \text{Konst.} = g^2\left(\frac{c}{c_0}\right)$. [2]

Der Wert dieser Konstanten ist abhängig von dem gewähltem $\frac{c}{c_0}$.

Man trägt daher x^2 gegen t bei konstantem $\frac{c}{c_0}$ auf. Im Idealfall muß sich dann eine Gerade

durch den Nullpunkt ergeben. Für Fig. 1 haben wir die Zahlen für eine solche Darstellung errechnet (Fig. 2). Man stellt fest, daß die durch

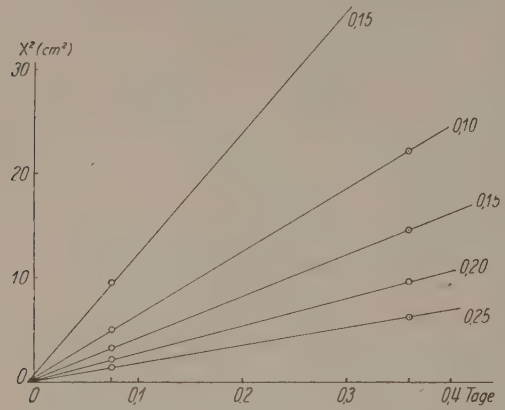


Fig. 2

die Meßpunkte gezogenen Geraden praktisch durch den Nullpunkt führen; die kleine Abweichung wird man darauf zurückführen müssen, daß sich bei der Unterschichtung nicht eine ideale Trennebene bildet, sondern sofort eine geringe Durchmischung infolge von Strömungen auftritt, die annähernd dieselbe Wirkung hat, wie wenn der Diffusionsvorgang schon etwas früher begonnen hätte.

Aus der Neigung $\frac{x^2}{t}$ der Geraden berechnet man dann D gemäß Gleichung [2] zu

$$D = \frac{x^2}{t} \cdot \frac{1}{4\,g^2\left(\frac{c}{c_0}\right)}.$$

Wir haben aus verfügbaren Tabellen für eine Reihe von Werten $\frac{c}{c_0}$ den Faktor $\frac{1}{4\,g^2\left(\frac{c}{c_0}\right)}$ berechnet und geben diese Zahlen in Tabelle I wieder.

Tabelle I.

$\frac{c}{c_0}$	$\frac{1}{4\,g^2\left(\frac{c}{c_0}\right)}$	$\frac{c}{c_0}$	$\frac{1}{4\,g^2\left(\frac{c}{c_0}\right)}$
0,50	∞	0,25	1,10
0,45	30,9	0,20	0,709
0,40	7,82	0,15	0,465
0,35	3,38	0,10	0,302
0,30	1,82	0,05	0,185

Die der Fig. 2 zugrundeliegenden Zahlen x^2, t, die Neigung $\frac{x^2}{t}$ der Geraden, die daraus berechnete Diffusionskonstante D und der nach der Einsteinschen Formel

$$r = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta D} \qquad [3]$$

berechnete Radius der als kugelförmig angenommenen Teilchen sind in Tabelle II zusammengestellt. Für die weiteren Versuche sind in den Tabellen III, IV und V die Zahlenwerte angeführt.

Aus den Tabellen ergibt sich, daß die gefundenen Werte sehr gut reproduzierbar sind. Die mittleren Diffusionskonstanten des Saponins betragen: in Wasser 0,187 $\frac{cm^2}{Tag}$, in 28,8proz. Äthylalkohol 0,082 und in 96proz. Äthylalkohol 0,062. Man darf dabei aber nicht übersehen, daß die Viskosität der Alkohol-Wassergemische viel größer ist als diejenige von Wasser oder von Alkohol an sich. Werden diese Viskositäten zur Berechnung der Teilchengröße in die Formel [3] eingeführt, dann ergibt sich, daß die Radien 8,76, 7,24 und 9,12 Å sind, d. h. also, daß die Teilchengröße in Wasser und in Alkohol praktisch von derselben Größenordnung ist, obwohl die Diffusionskonstanten so erheblich verschieden sind. Vermutlich dürfen wir die erhaltenen Werte bloß als Abweichungen eines mittleren Wertes auffassen, obgleich, wie gesagt, die Messungen jedesmal sehr gut reproduzierbar zu sein schienen. Es wäre in der Tat nicht gut zu erklären, warum gerade das System mit 30proz. Alkohol — das bei höherem Saponingehalt Neigung zur Gelbildung zeigt —, den kleinsten Radius aufweist, und daß in 50 proz. Alkohol der größte Wert gefunden wird, obzwar da die Löslichkeit die größte ist.

Wir dürfen nun aber den Schluß ziehen, daß die Saponinteilchen sich bei den oben erwähnten Lösungsanomalien in Alkohol unerwarteterweise nicht wesentlich ändern. Interessant ist zugleich festzustellen, wie ein Entwässserungsmittel wie Alkohol einen kaum merkbaren Einfluß auf das als hydrophiles Kolloid geltende Saponin ausübt. Diese Feststellung steht im Einklang mit der bereits bekannten geringen Wasserbindung des Saponins[3]). Die geringe Größe des Saponinteilchens ist an sich nicht weiter verwunderlich; denn wie bereits gesagt, zeigt das Saponinsol einen sehr schwachen Tyndallkegel, und es kann erst durch ein sechswertiges Kation zum Ausflocken gebracht werden[4]). Da auch die aus der Einsteinschen Viskositätsgleichung berechnete Voluminosität der Teilchen sich als sehr klein erwies, waren wir schon längst der Überzeugung,

[3]) R. Ruyssen und E. O. K. Verstraete, Natuurwetensch. Tijdschr. **20**, 96 (1938).

[4]) R. Ruyssen und E. O. K. Verstaete, ibid. **19**, 169 (1937).

A. Saponin Merck, teilweise elektrodialysiert, 0,64 Proz. Aschengehalt.

Tabelle II. a) Saponin 1 Proz. in Wasser. Messungen nach 0,074 Tagen (t_1) bei 17°0, und nach 0,36 Tagen (t_2) bei 15°4.

$\frac{c}{c_0}$	x_1^2 cm²	x_2^2 cm²	t_1 Tage	t_2 Tage	$\frac{x^2}{t}$	$D \cdot 10^2$ $\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$	r in Å
0,25	1,37	6,26	0,074	0,36	1,7	18,7	8,76
0,20	2,12	9,64	0,074	0,36	2,66	18,8	
0,15	3,28	14,62	0,074	0,36	4,06	18,8	
0,10	5,06	22,2	0,074	0,36	6,21	18,8	
0,05	9,53	96,0	0,074	0,36	10,05	18,6	

η von Wasser ~0,01.

Tabelle III. b) Saponin 1 Proz. in 28,8proz. Äthylalkohol. Messungen nach 0,271 Tagen (t_1) bei 15°4, und nach 0,427 Tagen (t_2) bei 15°4.

0,25	1,82	2,97	0,271	0,427	6,81	7,49	7,24
0,20	2,87	4,87	0,271	0,427	10,95	7,74	
0,15	4,87	7,87	0,271	0,427	18,12	8,23	
0,10	8,00	11,79	0,271	0,427	28,74	8,69	

η von 28°8 Äthylalkohol ~0,0310.

Tabelle IV. c) Saponin 1 Proz. in 48proz. Äthylalkohol. Messungen nach 0,23 Tagen (t_1) bei 18°0, nach 0,38 Tage (t_2) bei 17°0.

0,25	1,346	2,25	0,23	0,38	5,91	6,5	9,12
0,20	2,03	3,51	0,23	0,38	9,03	6,25	
0,15	3,24	5,06	0,23	0,38	13,65	6,35	
0,10	4,73	7,70	0,23	0,38	20,26	6,20	

η von 48° Äthylalkohol ~0,0318.

B. Saponin Merck aschenfrei elektrodialysiert.

Tabelle V. Saponin 1 Proz. in Wasser. Nach 0,093 Tagen bei 18°0 und nach 0,33 Tagen bei 17°7

0,25	2,12	4,8	0,093	0,33	13,2	14,5	12,0
0,20	3,25	7,44	0,093	0,33	19,8	14,0	
0,15	4,60	12,03	0,093	0,33	31,2	14,5	
0,10	7,13	19,4	0,093	0,33	49,0	14,8	
0,05	11,90	30,80	0,093	0,33	78,4	14,5	

η von Wasser ~0,01.

es im Falle der Saponinsole mit quasi-molekularen Lösungen zu tun zu haben; bis jetzt war uns aber der Radius der Teilchen unbekannt.

H. R. Bruins[5]) hat die Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt, daß hydrophile Kolloide, die eine genügend große Teilchenladung zeigen, in elektrolytfreier Lösung eine abnorm große Diffusionskonstante und einen entsprechend viel zu geringen Teilchenradius aufweisen, als eine Folge der Eigendiffusion der Gegenionen. Bei Anwesenheit von Elektrolyt werden dann aber „normale" Werte gefunden. Wir haben den Eindruck, daß die hier berechneten Radiuswerte den wirklichen nahe kommen, einmal, weil die Ladung der Saponinteilchen sehr gering ist (jedes Molekül enthält als dissozierbare Funktion bloß eine einzige Karboxylgruppe), und zweitens, weil das verwendete Saponin noch 0,64 Proz. Asche enthielt. H. R. Bruins fand für ein Amylum, das sich schlecht löste, einen Radius von 82 Å, für ein reines Merckssches Produkt aber nur 19 Å, für ein amerikanisches Amylum (Huron Milling Cy) 14 Å, für Gummiarabikum bloß 8,5 Å. Diese letzten Werte sind allerdings zu gering; man braucht bloß die durch Diffusion gefundenen Radien von Raffinose (6 Å) und Rohrzucker (5 Å), und weiter die hohe Viskosität der Amylum- und Gummilösungen mit der des Saponins (siehe unten) zu vergleichen.

Anschließend möchten wir noch kurz über ein anderes Saponinsol, dessen Diffusion gleichfalls gemessen wurde, berichten. Es handelt sich hier wieder um das Merckssche Saponin, das aber diesesmal gründlich mittels eines Pauli-Dialysators bis zur Aschefreiheit elektrodialysiert und anschließend langsam eingedampft wurde. Im Laufe dieser Bearbeitung trat infolge

[5]) H. R. Bruins, Kolloid-Z. **54**, 265 und 272 (1931); **57**, 152 (1931).

der Autohydrolyse zweifellos ein partieller Abbau zum Prosapogenin ein, so daß das Endprodukt teilweise andere Eigenschaften zeigte wie das oben besprochene Saponin (s. E. Verstraete, Anm. 2) und einen geringeren Radius erwarten ließ. Wie aus Tabelle V hervorgeht, ist dies aber nicht der Fall. Obzwar die Lösung elektrolytfrei war, wurde hier, im Gegensatz zu den Erläuterungen Bruins, eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit und ein etwas größerer Radius gefunden. Es ist möglich, daß der Unterschied im absoluten Sinn zu gering ist, um Schlußfolgerungen zu erlauben. Die Viskositäten aber entsprechen, wenigstens qualitativ, den Erwartungen. Das 1proz. Sol des unvollkommen dialysierten Saponins zeigte eine Viskosität $\eta_{25°} = 1{,}0474$, entsprechend $\varphi = 18{,}9 \cdot 10^{-4}$ [aus Einsteins Formel $\eta_s = \eta_0 (1 + 5/2\,\varphi)$]; das aschefreie Saponin zeigte $\eta_{25°} = 1{,}0409$, entsprechend $\varphi = 16{,}3 \cdot 10^{-4}$, was also einem geringeren Radius oder einer geringeren Wasserbindung entspricht. Das Versetzen mit 10 m Aeq/L. NaCl hatte in beiden Fällen denselben elektroviskösen Effekt: im ersten Fall wurde $\eta_{25°} = 1{,}0431$ und $\varphi = 17{,}2 \cdot 10^{-4}$, im zweiten $\eta_{25°} = 1{,}0366$ und $\varphi = 14{,}6 \cdot 10^{-4}$. Es fand also jedesmal eine Verminderung der Voluminosität um $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ statt.

Zusammenfassung.

1. Mittels der Interferenzmethode wurden die Diffusionskonstante und der Teilchenradius des Sapoalbins in Wasser, in 28,8 und 48 prozentigem Alkohol bestimmt. Obschon die Diffusionskonstanten untereinander stark verschieden sind, zeigen die hieraus berechneten Teilchenradien alle dieselbe Größenordnung: im Mittel 8 · 3 Å.

2. Hieraus geht hervor, daß das Saponinteilchen sehr klein und fast molekular gelöst ist. Es ergibt sich weiter, daß der Alkohol kaum einen Einfluß hat auf den Teilchenradius; diese beiden Schlüsse stehen im Einklang mit den Ergebnissen früherer kolloidchemischer Messungen (Ausflockung, Wasserbindung usw.).

* * *

Beim Abschluß dieser Arbeit möchten wir nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald für seine wertvollen Hinweise und Anregungen und das stets gezeigte Interesse unsern Dank auszusprechen. Ferner sind wir Herrn Prof. Dr. Jost und Herrn Dr. Rögener für die Überlassung der Meßapparatur und ihre freundliche Beratung zu Dank verpflichtet.

Der Alexander-von-Humboldt-Stiftung dankt der eine von uns für die Bereitstellung einer finanziellen Hilfe.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Siemens-Planiawerke A. G. für Kohlenfabrikate, dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien und dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A. G.

Die Graphitierung von Thermax-Ruß.

Von A. Ragoss, U. Hofmann und R. Holst.

(Eingegangen am 22. Mai 1943)

Vor kurzem haben wir[1]) über die Struktur der Kolloide von Rußen berichtet und dabei die Änderungen beschrieben, die diese Ruße bei der Graphitierung erleiden. Das Elektronenmikroskop zeigte, daß die Flocken der Ruße aus kleinen Körnern von 10^{-6} bis 10^{-4} cm Durchmesser bestehen, die miteinander zu lockeren Aggregaten und Schnüren verklebt sind, so daß die ganze Flocke dem Knäuel eines Froschlaiches ähnlich sieht. Im handelsüblichen Zustand bestehen die einzelnen Körner neben Resten von Kohlenstoffverbindungen aus Graphitkristallen von meist 15—200 Å Größe. Beim Graphitieren bleibt die Struktur der Flocke unverändert. Dagegen wachsen die Kristalle in den Körnern zusammen, so daß das einzelne Korn schließlich zu einem oder wenigen miteinander verwachsenen Graphiteinkristallen wird.

Diese Kristallisation läßt sich um so besser verfolgen, je größer die Körner des Rußes sind. Besonders große Körner von etwa 4000 Å $= 4.10^{-5}$ cm besitzt der durch thermische Zersetzung von Erdgas hergestellte Ruß „Thermax". Es lag darum nahe, den Verlauf des Wachsens der Graphitkristalle in den Körnern an diesem Ruß im Elektronenmikroskop und mit anderen Methoden nach stufenweiser Erhitzung zu verfolgen.

Die Erhitzung des Rußes Thermax erfolgte jeweils 2 Stunden auf die in der Tabelle angegebenen Temperaturen von 1000—3000°. Ein Abbrennen des Rußes während der Erhitzung wurde praktisch dadurch ausgeschlossen, daß die Erhitzung von 1000—2450° in einem mit reinem CO unter Überdruck gefüllten Kohlenrohrofen vorgenommen wurde. Bei 2700—3000° wurden die Proben in Graphittiegel eingeschlossen und in den mit Kohlegrieß gefüllten Graphitierungsofen gestellt, so daß keine nennenswerten Hohlräume blieben. Die Gewichtsverluste beim

[1]) U. Hofmann, A. Ragoss und F. Sinkel, Kolloid-Z. 96, 231 (1941).

Graphitieren von vorher bei 1300° gebranntem Material betrugen demgemäß nur einige Zehntel Prozente.

Zur Aufnahme im Elektronenmikroskop wurden die Rußpräparate in Xylol suspendiert und vor dem Aufbringen auf die Folie durch hochfrequente Beschallung aufgeteilt.

Die zu weiterer Aufklärung der Graphitierung durchgeführte röntgenographische Untersuchung erfolgte nach dem früher beschriebenen Verfahren[2]).

Zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens wurden 0,5 g Ruß mit 100 ccm einer 0,015proz. Methylenblaulösung geschüttelt und der Methylenblaugehalt kolorimetrisch bestimmt. Durch Aufnahme der Adsorptionsisotherme war vorher festgestellt worden, daß dieser Ansatz bei dem schlecht adsorbierenden Ruß den Endwert der Adsorption befriedigend erfassen ließ.

Das spezifische Gewicht wurde im Pyknometer unter Xylol bestimmt. Das Befeuchten und Überschichten mit Xylol erfolgte im Vakuum.

Der elektrische Widerstand wurde an Rußpastillen gemessen, die während der Messung in einem mit einem Stahlmantel armierten Porzellanrohr mit 11,3 mm Durchmesser zwischen Stahlstempeln gepreßt wurden. Der Widerstand nahm beim Pressen von 200 bis 1000 kg/cm² sehr stark ab, ohne daß ein Endwert sicher zu extrapolieren war. Es werden darum die Widerstände bei 1000 kg/cm² Druck angegeben.

Die Analyse des Thermaxrußes ergab: 97,90 Proz. C; 1,80 Proz. H; 0,09 Proz. S; 0,00 Proz. N; 0,07 Proz. Asche.

Beim Glühen gab der Ruß bis zu 1200° noch merkliche Mengen flüchtiger Substanzen ab. Die Aschegehalte bleiben bei allen Proben unter 0,1 Proz. und sind somit belanglos.

Die Tabelle bringt die Zusammenstellung der gemessenen Werte, Fig. 1 die Elektronenmikrobilder.

Die Röntgenuntersuchung zeigt bis 1620° ein langsames Wachsen der Kristalle von 20 bis 70 Å (Spalte 2—5 der Tabelle). Solange noch durch die Erhitzung Kohlestoffverbindungen zersetzt werden (bis 1200°) wächst der Durchmesser (parallel zu den Schichtebenen) stärker als die Höhe (senkrecht zu den Schichtebenen), weil die durch Zersetzung freiwerdenden C-Atome bevorzugt an die Ränder der Sechseckebenen angelagert werden. Von 1300° an wachsen Höhe und Durchmesser gleichmäßig. Jetzt erfolgt die Vergrößerung durch Zusammenwachsen der Kristalle. Bei 1840° ist die Kristallgröße bereits auf 250 Å gestiegen und schon bei der nächsten Temperaturstufe 2030° ist sie röntgenographisch nicht mehr zu erfassen. Die Photometerkurven (Fig. 2) lassen aber zwischen 2030 und 3000° noch erkennen, daß einige Interferenzen, insbesondere (022) und (201), deutlicher und intensiver werden.

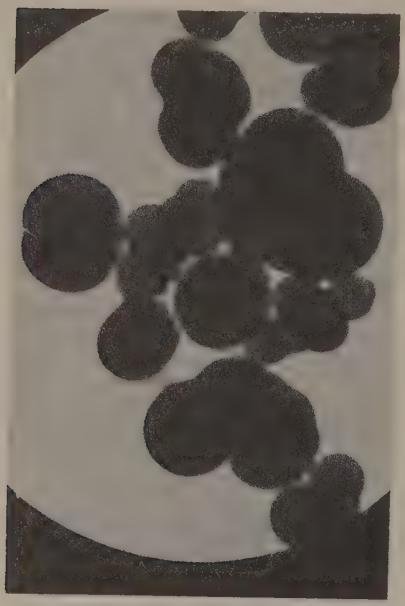
Tabelle 1. Graphitierung des Rußes Thermax.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Erhitzungstemperatur je 2 Stunden in Grad	Gitterkonstanten in Å: Schichtabstand	C—C-Abstand	Kristallgröße in Å: Höhe	Durchmesser	Adsorb. Oberfläche a. d. Methylenblauads. in m²/g	Spez. Gewicht (Xylol) d 20/4	Kryptoporenzahl Proz.	Spez. elektr. Widerstand bei 1000 kg/cm² gepreßt Ω · cm	Raumgewicht der Preßlinge b. 1000 kg/cm² g/cm³	Schrumpfung der: Zahl der ausgewerteten Körner	Mittlerer Durchm. in 10^{-5} cm	Körper: Mittleres Volumen in 10^{-15} cm³	Erhitzungstemperatur je 2 Stunden in Grad
Original	3,5₅	1,3₈	17	23	3	1,82	*(20)*)	0,56	1,235	108	3,86	40,7	Original
1000	3,6	1,4₀	17	26	4	1,87	(13*)	0,036	1,200	37	3,87	42,1	1000
1200	3,5₆	1,4₀	19	30?	3	1,94	12	0,027	1,306	43	3,64	34,9	1200
1300	3,5₅	1,39	28	35	3	1,97	12	0,025	1,373	54	3,50	28,0	1300
1400	3,5₄	1,39	35	40	5	2,00	14	0,024	1,387	58	3,21	24,1	1400
1500	3,4₈	1,40	47	50	5	2,02	10	0,024	1,396	53	3,41	25,1	1500
1620	3,4₈	1,41	63	75	4	2,05	8	0,034	1,427	54	2,91	16,3	1620
1840	3,4₅	1,41₅	250	250	4	2,11	4,₅	0,041	1,516	50	3,10	19,2	1840
2030	3,42	1,42	∞	∞	3	2,17	2,₅	0,046	1,494	55	3,13	20,1	2030
2250	3,41	1,42	∞	∞	3	2,17₅	2	0,041	1,655	63	2,95	16,6	2250
2450	3,41	1,42	∞	∞	3	2,18	2	0,039	1,639	47	2,85	15,5	2450
2700	3,40	1,42	∞	∞	3	2,18	2,₅	0,037	1,630	74	2,99	16,4	2700
3000	3,40	1,42	∞	∞	4	2,18	2,₅	0,036	1,658	137	2,95	17,5	3000

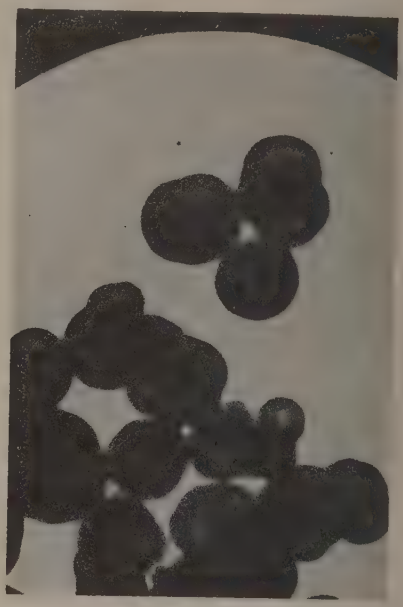
*) unsicher, da der Ruß noch geringe Mengen flüchtiger Substanzen enthält.

[2]) U. Hofmann und D. Wilm, Z. Elektrochem. **42**, 504 (1936); U. Hofmann und F. Sinkel, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 85 (1940).

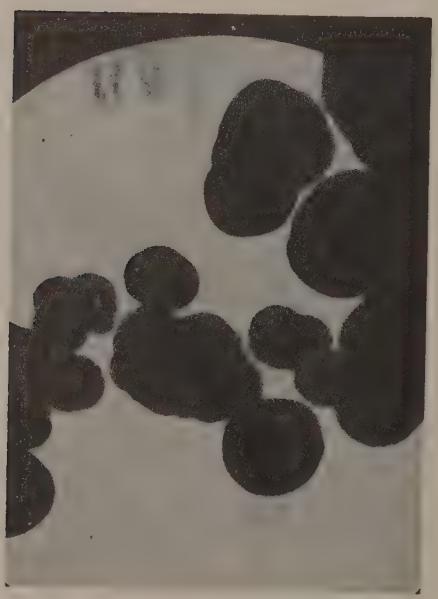
Fig. 1. Elektronenmikrobilder der Graphitierung von Thermax-Ruß. Vergrößerung 34000 ×



Original (26000 ×)



1300°



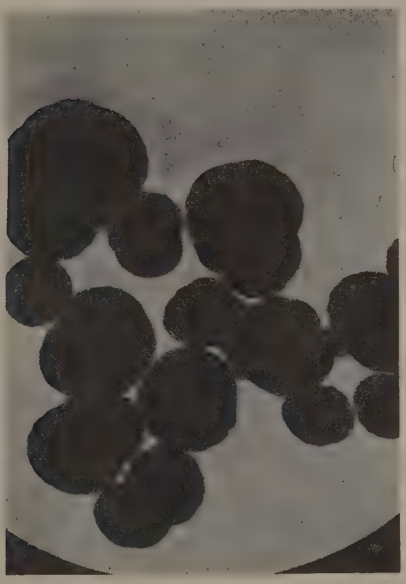
1400°

1500°

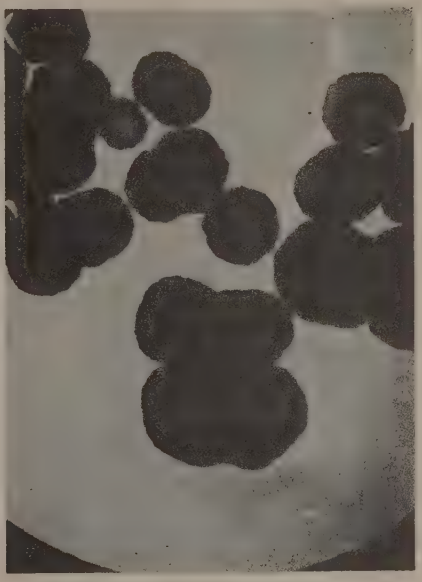
Vor allem fehlen aber auch bei 3000° noch fast alle (hkl)-Interferenzen des Graphits, und die davon sichtbaren (022) und (201) — diese mit (200) verschmolzen — sind stark verbreitert. Es ist also die typische Gitterstörung der feinkristallinen Kohlenstoffe[3]) noch lange nicht aus-

[3]) U. Hofmann und D. Wilm, Z. Elektrochem. 42, 504 (1936).

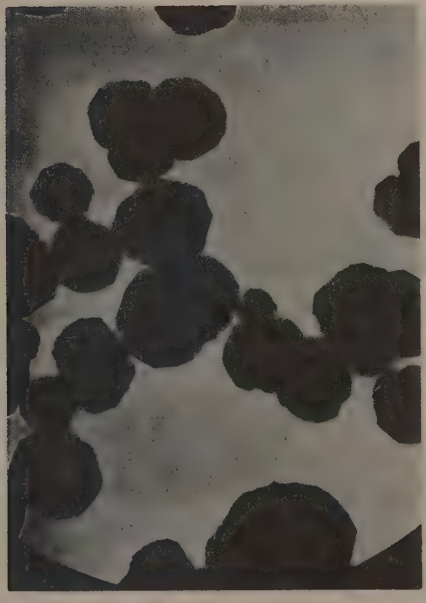
Fig. 1 (Fortsetzung)



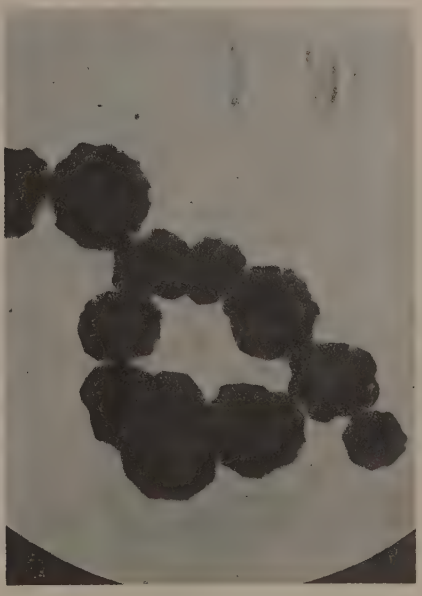
1620°



1840°



2030°

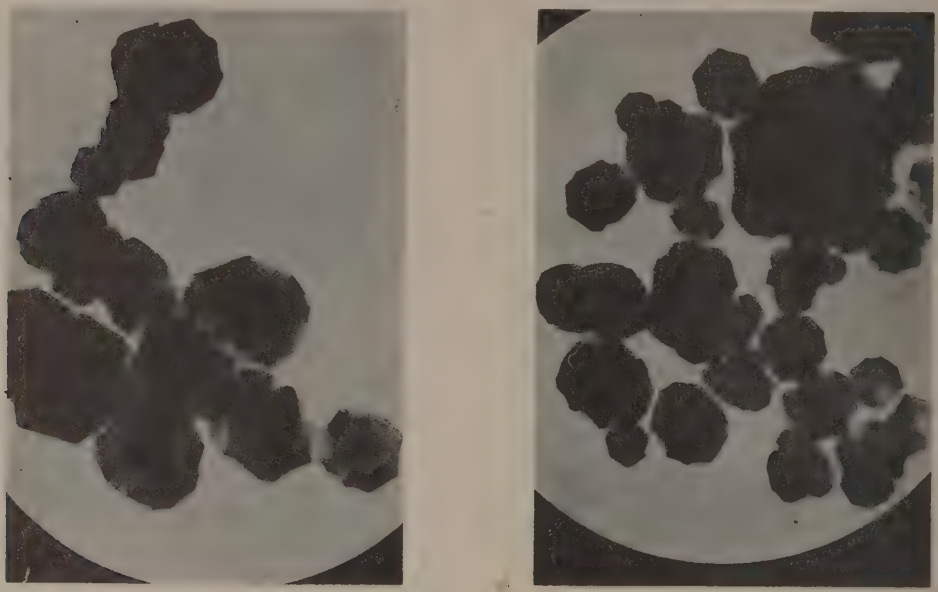


2250°

geheilt, in den Kristallen sind die Schichtebenen in Richtung der Schichtachsen noch sehr unvollkommen zueinander orientiert.

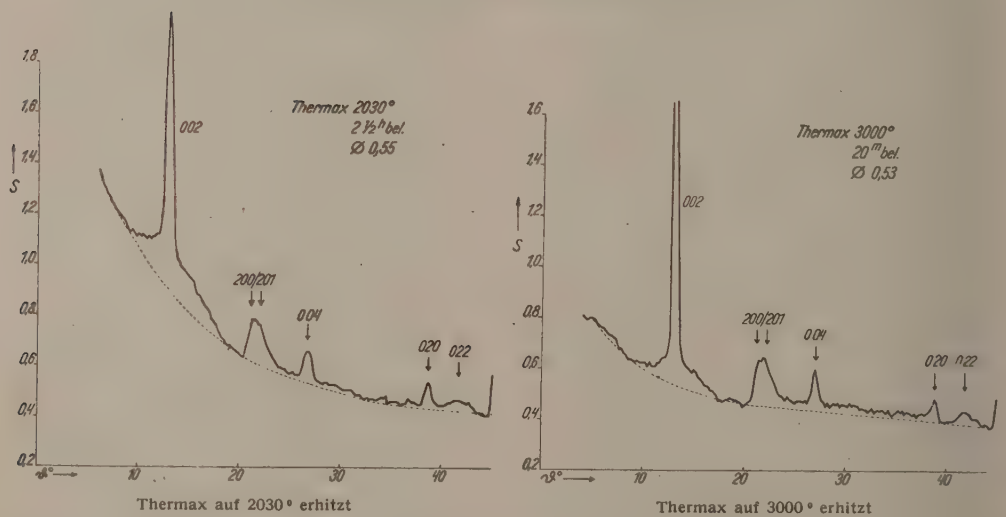
Mit dem Wachstum der Kristalle nehmen gleichförmig der Schichtabstand ab und der C—C-Abstand im Sechsecknetz der Schichten zu, wie dies mit der Erfahrung an anderen Kohlenstoffen übereinstimmt[3]). Der erste bleibt aber

Fig. 1 (Fortsetzung)



2450° 3000°

Fig. 2. Photometerkurven der Debye-Aufnahmen von Thermax-Ruß.



Thermax auf 2030° erhitzt Thermax auf 3000° erhitzt

bei 3000° noch merklich über dem Schichtabstand des grobkristallinen Graphits von 3,348 Å.

Mit besonderer Schönheit lassen die Elektronenmikrobilder den Verlauf der Graphitierung verfolgen (Fig. 1). Im handelsüblichen Originalzustand besteht der Thermaxruß aus kugelförmigen Körnern von etwa 4000 Å Größe. Die Kugelgestalt ergab sich unter anderen auch aus Aufnahmen, bei denen die Folie zerrissen war und sich teilweise senkrecht zur Bildebene gestellt hatte. Infolge der Größe dieser Körner ist ihre Verklebung zu Schnüren und Klumpen sehr viel weniger ausgebildet als bei feinkörnigeren Rußen[1]). Bei 1620° läßt sich deutlich erkennen,

daß der Rand der Körner aufgerauht wird durch einzelne vorspringende Graphitkristalle, die jetzt so groß geworden sind, daß sie bemerkbar werden. Bei 1840° läßt sich bereits die Größe dieser Kristalle aus dem Abstand der Zacken am Rand der Körner auf 300 Å schätzen, was ausgezeichnet mit dem röntgenographischen Befund übereinstimmt. Bei 2450° ist der Endzustand ziemlich erreicht. Jedes Korn ist in wenige Graphiteinkristalle übergegangen, die deutlich eine scharfkantige sechseckige Begrenzung zeigen. Diese Graphitkristalle lassen helle und dunkle Schattierungen erkennen, die wahrscheinlich auf Interferenzeffekte der Elektronen in den Kristallen zurückzuführen sind.

Das Adsorptionsvermögen (Spalte 6 der Tabelle) bleibt im ganzen Verlauf der Graphitierung innerhalb der Meßgenauigkeit konstant und sehr gering. Dies zeigt, daß die für die Adsorption erreichbare Oberfläche der Körner in ihrer Größe keine meßbare Änderung erleidet, und daß die Körner bereits im Originalzustand, wenn sie noch aus Millionen von Kristallen bestehen, so dicht gebaut sind, daß die Oberfläche der weitaus meisten im Innern liegenden Kristalle von der Farbstofflösung nicht erreicht werden kann. Denn die gesamte Oberfläche aller Kristalle müßte infolge der geringen Kristallgröße etwa 1000 mg Methylenblau pro 1 g Kohlenstoff adsorbieren können, anstatt 3 mg, wie es wirklich gemessen wird. Es adsorbiert nur die viel geringere zugängliche Oberfläche der Körner. Beachtlich ist, daß die Veränderung der Struktur der Kornoberfläche keine meßbare Änderung der Größe des Adsorptionsvermögen bewirkt, obwohl die Oberfläche eines Korns im Originalzustand aus Zehntausenden kleiner Kristalle besteht, und nach der Graphitierung bei 3000° nur von wenigen elektronenoptisch glatten Kristallflächen gebildet wird. Die gleiche Beobachtung gilt auch für alle andern von uns früher untersuchten Ruße[1]). Die Zahl besonders aktiver Atome an den Ecken und Kanten der Kristalle in der adsorbierenden Oberfläche muß beim Thermaxruß im Originalzustand 1000- bis 100mal größer sein als nach der Graphitierung. Für die Adsorption von Methylenblau scheinen also diese „aktiven Stellen" keine größere Bedeutung zu besitzen als die normalen Kristallflächen.

Das spezifische Gewicht unter Xylol gemessen (Spalte 7) steigt gleichförmig mit dem Wachsen der Kristalle von 1,82 an und erreicht wie dieses den Endwert mit 2,18 bei 2450°. Der Anstieg des spezifischen Gewichtes ist aber nicht auf eine Änderung der Dichte der Kristalle zurückzuführen, denn diese bleibt nach Ausweis der Atomabstände im Gitter mit geringen Schwankungen in der Nähe von 2, 26. Vielmehr müssen die Körner im Inneren Kryptoporen[4]) enthalten, die für das Xylol nicht zugänglich sind und sich im Laufe der Graphitierung schließen, weil die zuerst sehr vielen kleinen Kristalle eines Kornes zu wenigen Einkristallen zusammenwachsen (Spalte 8). Das spezifische Gewicht gibt also kein eindeutiges direktes Maß für die Graphitierung.

Die Auswertung der Elektronenbilder auf die Korngröße des Rußes ergibt, daß im Verlauf der Graphitierung die Größe der Körner beträchtlich abnimmt (Spalte 11—13). Diese Abnahme wird zum Teil durch die Schließung der Kryptoporen bedingt sein. Doch reicht dieser Effekt nicht aus, da der Volumverlust nach Maßgabe der Korngröße mehr als die Hälfte des ursprünglichen Volumens beträgt. Zu dem Volumverlust müssen also noch andere Ursachen mitwirken, wie die Schließung von groben Spalten (die für das Xylol bei der spezifischen Gewichtsbestimmung zugänglich waren) und über die die Graphitierung ebenso hinweggreift wie über die Kryptoporen. Jedenfalls bleibt aber die starke Schrumpfung der Rußkörner beim Graphitieren auffallend und beachtenswert.

Sehr auffällig ist auch die Änderung des elektrischen Widerstandes (Spalte 9). Stets bei 1000 kg/cm² Druck gemessen, nimmt der Widerstand zunächst bis 1300° beträchtlich ab (von 0,56 bis 0,025 $\Omega \cdot$ cm), um dann von 1620° an weniger aber deutlich anzusteigen bis zu einem wenig ausgeprägten Maximum mit 0,046 $\Omega \cdot$ cm bei 2030°. Dann sinkt der Widerstand wieder bis 0,036 $\Omega \cdot$ cm bei 3000°. Denselben Gang zeigten die Messungen an anderen Rußen wie Anacarbon, Arrow, VN 500 u. a. m. — Die Volumabnahme der Rußpastillen bei Erhöhung des Preßdruckes von 200 auf 1000 kg/cm² gibt auffallenderweise ein Maximum bei 1300°. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß nach Wärmebehandlung bei 1300° die Härte des Kohlenstoffaggregates am größten ist, wie dies an dichtem Kohlenstoff von der Art des Retortengraphits gemessen wurde[5]). Dadurch bleibt bei niederem Druck (200 kg/cm²) die Pastille sperriger als bei den weicheren Aggregaten der tieferen und höheren Erhitzungstemperaturen und kann dem höheren Druck (1000 kg/cm²) noch mehr Raum geben. Für das Minimum des Widerstandes bei 1300° läßt sich hieraus aber keine Deutung gewinnen, da ja die Widerstandswerte der bei

[4]) K. Biastoch und U. Hofmann, Angew. Chem. **53**, 327 (1940).

[5]) K. A. Hofmann und C. Röchling, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2017 (1923); E. Koch-Holm, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens Konzern VI, 188 (1927).

gleichem höchstem Druck gepreßten Pastillen verglichen werden.

Die Abnahme des elektrischen Widerstandes vom Anlieferungszustand bis 1300° läßt sich dadurch erklären, daß der Widerstand zunächst vorwiegend auf dem Widerstand der die Graphitkristalle umhüllenden isolierenden Kohlenstoffverbindungen beruht, die nach und nach abgegeben werden. Bei 1300° besteht der Ruß nur noch aus reinen Graphitkristallen. Der Widerstand wird jetzt im wesentlichen nur noch durch den Übergang der Elektronen von Kristall zu Kristall und von Korn zu Korn bewirkt.

Der Anstieg des Widerstandes über 1620° bleibt dagegen unerklärlich. Die Spalte 10 der Tabelle gibt das Raumgewicht der gepreßten Pastillen an, deren Widerstand gemessen wurde. Das Raumgewicht steigt mit der Erhitzungstemperatur an. Die Zunahme des elektrischen Widerstandes über 1620° kann also nicht darin begründet sein, daß das Material weniger dicht zusammengepreßt worden war. Andererseits ist auffällig, daß das Raumgewicht der bei 1000 Atmosphären gepreßten Pastillen auch bei 3000° Vorerhitzung noch bei weitem nicht das unter Xylol gemessene spezifische Gewicht erreicht. Es sind also in der Pastille noch beträchtliche Hohlräume vorhanden. Sicher sind diese Hohlräume an der Größe des gemessenen Widerstandes mitschuldig[6]). Sie liegen wahrscheinlich zum großen Teil zwischen den im Elektronenmikrobild sichtbaren Kristallen von etwa 3000 Å Größe. Doch sind auch Risse und Sprünge im Innern der Kristalle nicht ausgeschlossen. Bei den mancherlei Ursachen, die somit für den Wiederanstieg des Widerstandes in Frage kommen und dem geringen Betrag der Widerstandsänderung, ist es darum noch nicht möglich, eine Erklärung zu geben.

[6]) Damit stimmt überein, daß der Widerstand der bei 1000 kg/cm² gepreßten Pastillen noch rund 1000mal größer ist als der von Graphiteinkristallen!

Zusammenfassung.

Die Graphitierung des Rußes Thermax durch stufenweise Erhitzung von 1000 bis 3000° läßt im Elektronenmikroskop sehr schön das Wachsen der Graphitkristalle in den Körnern verfolgen.

Das Adsorptionsvermögen gegen Methylenblau behält während der Graphitierung denselben Wert. Die Oberfläche der Körner adsorbiert also gleich stark, wenn sie aus Zehntausenden kleiner Kristalle mit vielen Ecken und Kanten besteht, wie wenn sie nur von den glatten Flächen weniger großer Kristalle gebildet wird. „Aktive Stellen" üben also keinen beträchtlichen Einfluß auf die Adsorption von Methylenblau an Kohlenstoff aus.

Das spezifische Gewicht steigt mit der Graphitierung an, weil sich die Kryptoporen im Inneren der Körner durch das Zusammenwachsen der Kristalle schließen.

Das Volumen der Rußkörner nimmt beim Graphitieren um mehr als die Hälfte ab.

Der elektrische Widerstand des gepreßten Rußes nimmt bis 1300° stark ab, weil die isolierenden Kohlenstoffverbindungen zwischen den Kristallen zersetzt werden. Von 1600° an nimmt er wieder etwas zu, ohne daß für dieses auffallende Verhalten schon eine Erklärung gegeben werden könnte.

* * *

Fräulein Dr. Beutell danken wir für die Durchführung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen und Widerstandsmessungen, Frau E. Claussen für die Durchführung der Röntgenuntersuchungen und die Adsorptionsmessungen.

Die Forschungsgemeinschaft hat uns durch die Überlassung von Röntgengeräten unterstützt.

Aus dem Laboratorium für Festigkeitslehre und Materialprüfung der Technischen Hochschule Bukarest (Rumänien).

Über das Quellen des Zementmörtels.

Von C. C. Teodorescu (Bukarest, Rumänien).

(Eingegangen am 16. Juli 1943)

Einleitung.

Es ist allgemein bekannt, daß der Zement zu den Materialien gehört, welche infolge von Wasseraufnahme ein Quellen und infolge der Wasserverdunstung ein Schwinden zeigen. Quellen und Schwinden haben ein wichtiges Interesse für die Praxis, indem der Zementmörtel den Atmosphärilien ausgesetzt ist, und alle Formänderungen eine sehr große Rolle spielen.

Das Phänomen ist sehr verwickelt. Man hat versucht, in der Oberflächenspannung des Wassers oder des Wasserdampfes, welche sich in den kleinen Poren befindet, eine Erklärung zu finden. Freyssinet[1]) hat auch die Kraft, die hierdurch entsteht, und die entsprechende Schwindung, die durch das Trocknen verursacht wird, berechnet. Die ersten Messungen wurden von Gehler[2]) 1927 beim Kongreß des Vereins für die Materialprüfung in der Technik in Amster-

[1]) Freyssinet, Principes d'une théorie du retrait du ciment. Ann. Ponts et Chaussées 3, 408 (1932).

[2]) Gehler, A. I. E. M., Amsterdam Congress 2, 121 (1927).

dam veröffentlicht. Graf[3]) hat versucht, den Einfluß der Größe der Probekörper auf das Schwinden festzustellen.

Dabei geben die Messungen ganz verschiedene Werte, weil die Forscher verschiedene Probekörper verwenden, und die Versuche nicht vergleichbar sind. Die Verfolgung der Messungen mit der Zeit ergibt auch Schwierigkeiten. Luftschitz[4]) hat ein Experiment angegeben, bei dem durch Erwärmung bis 350° in kurzer Zeit die größte Schwindung erzielt werden konnte.

In letzter Zeit ist das Schwinden von Zement und Beton normalisiert[5]) und die Probekörper sind als Prismen von $40 \times 40 \times 160$ mm festgelegt worden. Über die Messung des Quellens sind bis jetzt keine Normen gegeben worden.

Dieselbe Erscheinung tritt auch auf bei anderen pulverförmigen Körpern, die ebenfalls die Eigenschaft des Abbindens zeigen. Zum Beispiel kann der Lehm mit Wasser einen Mörtel geben, der an der Luft sehr stark schwindet; das Quellen aber ist schwerer zu untersuchen, da ein Lehmkörper in Wasser in wenig Zeit aufgelöst wird. Beim Lehmmörtel ist kein chemischer Prozeß beim Abbinden beteiligt.

Als Analogon ist die Schwindung und das Quellen des Gußeisens oder des Stahls anzusehen. Beim Gießen und nach dem Erstarren tritt eine Schwindung ein, die nicht nur eine Folge der Temperatur-Ausdehnung ist, sondern auch den inneren Stoffumwandlungen zuzuschreiben ist, so daß man eine vorperlitische und nachperlitische Schwindung erkennt. Beim Härten und Anlassen des Stahls ist dagegen ein Quellen zu finden, das von der Kornvergrößerung verursacht wird.

Programm der Versuche. Herstellung der Proben.

Unser Bemühen ging dahin, alle zusätzlichen Faktoren auszuschalten und nur das Quellen zu messen, um charakteristische Ergebnisse zu erhalten.

Als erste Frage galt es, die Eigenspannungen zu reduzieren. Als Mittel haben wir kleinere Probekörper gewählt. Ein kleiner Querschnitt gibt uns die Möglichkeit, die innere Spannung auf einem Minimum zu halten. Andererseits braucht man aber eine hinreichende Länge, um das Messen der Längenänderungen zu erleichtern.

Wir haben, im Gegensatz zu den Normen, die Proben als Prismen von $10 \times 10 \times 500$ mm gewählt. Der Querschnitt von 1 cm² genügt, um einen Prismenkörper von guter Festigkeit für reinen Zementmörtel zu erzielen. Für die mageren Zementmörtel ist die Handhabung schwieriger, die Prismen sind zerbrechlich, aber bei großer Aufmerksamkeit kann man die Proben lange Zeit behandeln.

Der kleine Querschnitt ergibt den großen Vorteil, daß die Diffusion des Wassers leichter stattfindet. In der Tat dringt das Wasser zuerst in die ersten, äußeren Schichten ein, und nur nach Sättigung derselben kann das Wasser tiefer hineinwandern. Es folgt hieraus, daß ein Körper von größeren Ausmaßen in Schichten verschiedener Sättigungsprozente aufgeteilt wird, und daß das Quellen der äußeren Schichten, das größer ist infolge der größeren Wasserannahme, durch die inneren Schichten, die noch nicht dasselbe Wasserprozent angenommen haben, gehindert wird. Dadurch entstehen aber innere Spannungen, welche Verzerrungen zur Folge haben. Diese inneren Spannungen und Formänderungen kommen nach langer Zeit zu einem Gleichgewicht. Sie können aber große Werte erreichen, die bis zum Bruch führen, was auch bei den großen Prismen zu sehen ist, wo feine Risse auf der Oberfläche, insbesondere bei fetten Zementmörteln auftreten.

Derartig schmale Probekörper sind von einigen französischen Forschern verwendet worden, ohne auf die Eigenspannungen hinzuweisen. So hat Marcotte[6]) mit Prismen von $12 \times 12 \times 800$ mm Versuche angestellt.

Das Formen der Prismen geschah in einer Form, serienweise mit derselben Mischung, wobei fünf Prismen auf einmal anfielen. Der Zement wurde in Gewichtsteilen gemessen, mit der entsprechenden Menge Quarzsand, auf normale Größe gesiebt, trocken gemischt, es wurde dann die notwendige Wassermenge zugesetzt, mit der Hand drei Minuten gemischt und die Masse in die Formen gegossen. Die Form lag auf einer Glasplatte. Durch leichtes Handklopfen versuchte man die Form zu füllen, indem man sich auch mit einem kleinen Spatel oder einer Nadel half, um die Luftblasen herauszutreiben. Insbesondere bei den fetten Mörtelmischungen traten viele Luftblasen auf, während bei den mageren das Füllen der Formen viel leichter war. Die Form wurde dann geglättet, und in feuchte Luft gebracht.

Es wurden fünf Portlandzemente, mit A, B, C, D, E bezeichnet, in sechs verschiedenen Mi-

[3]) Graf, Über den Einfluß der Größe der Betonkörper auf das Schwinden in trockenen Räumen und im Freien, Beton u. Eisen **1934**, H. 7, 117. Graf, Aus neueren Forschungsarbeiten für den Beton und Eisenbeton. Beton u. Eisen **1939**, H. 10, 162.

[4]) Luftschitz, Beitrag zur Frage des Kriechens oder Fließens von erhärtetem Beton. Beton u. Eisen **1937**, H. 12, 203.

[5]) DIN-Vorschrift.

[6]) Marcotte, Note au sujet des retraits des ciments artificiels en pâte pure et mortier normal 1:3. Annales des Ponts et Chaussées **3**, 435 (1932).

schungsverhältnissen mit Normalsand, in Gewichtsteilen gemessen, zu den Versuchen herangezogen, und zwar:

I. Reiner Zement mit 27 Proz. Wasser,
II. 3 Teile Zement mit 1 Teil Normalsand mit 20 Proz. Wasser,
III. 2 Teile Zement mit 1 Teil Normalsand mit 18,5 Proz. Wasser,
IV. 1 Teil Zement mit 1 Teil Normalsand mit 13,4 Proz. Wasser,
V. 1 Teil Zement mit 2 Teilen Normalsand mit 11,7 Proz. Wasser,
VI. 1 Teil Zement mit 3 Teilen Normalsand mit 9,17 Proz. Wasser.

Die Prismen hatten an den Enden zwei vergoldete Messingstifte mit kugeligen Spitzen, so daß die Messung immer durch den Abstand zweier Tangentialebenen definiert werden konnte. Diese Messingstifte hatten nur geringe Dicke, so daß die Fehler, die man machte, wenn man diese Dicke in die Länge des Prismas einbezog, sehr klein waren.

Der Meßapparat, ein Komparator eigener Konstruktion (Fig. 1), bestand aus einer Stahlplatte mit zwei Kernen, auf einen Abstand von 500 mm geeicht. Der eine Kern war fest und der andere mit einer Zeiss-Meßuhr versehen, mit der die Abweichungen von der Eichlänge gemessen wurden. Die Proben, die auf einer Glasplatte lagen, wurden zwischen die Kerne gebracht, und die Länge an der Meßuhr abgelesen mit einer Genauigkeit von 0,01 mm.

Fig. 1

Man konnte auch noch 0,001 mm schätzen, da die Teilung der Meßuhr groß genug war.

Um die zahlreichen Messungen vergleichbar zu machen, muß man diese auf eine Null- oder Anfangsmessung beziehen. Man hat versucht, die Formänderung sofort nach dem Abbinden zu verfolgen. Die Versuche sind aber gescheitert, da die Prismen nicht sofort aus der Form genommen werden konnten ohne entweder Risse oder sogar Brüche zu bekommen. Tatsächlich muß man warten, bis die Zementmörtelprismen sich selbst von der Form leicht loslösen, und das geschah nicht früher als nach 24 Stunden.

Die erste Messung ist dann die Anfangsmessung gleich nach dem „Entformen", 24 Stunden nach der Anfertigung der Probe, und auf diese Anfangsmessung sind alle anderen Messungen derselben Prismen bezogen.

Das Quellen des Zementmörtels unter Wasser.

Die Zementmörtelproben werden sofort nach dem „Entformen" auf Glasplatten in Wasser gelagert. Während der Messung werden die Proben abwechselnd auf die vier Seiten herumgedreht, um etwaige Krümmungen zu vermeiden. Das Wasser wurde in den ersten Wochen häufig erneuert, da Zementbestandteile in Lösung gehen, später aber ist das nicht mehr notwendig.

Für die Messung holt man die Glasplatte mit fünf Proben aus dem Wasserkasten heraus, legt sie ein wenig geneigt, um das Wasser abfließen zu lassen, und bringt mit großer Sorgfalt jede Probe in den Komparator. Die Längenänderung wird mit der Zeit, also kinetisch gemessen. Als Anfangsmessung gilt die erste Messung sofort nach dem „Entformen", 24 Stunden nach der

Tabelle I.

Das Quellen des Zementmörtels in Tausendstel (mm/m) für 5 Portlandzemente, in verschiedenen Mischungsverhältnissen unter Wasser gelagert.

Tage	Mittelwerte					
	I Z	II 3Z:1S	III 2Z:1S	IV 1Z:1S	V 1Z:2S	VI 1Z:3S
1	0,167	0,137	0,086	0,075	0,044	0,025
2	0,221	0,167	0,117	0,099	0,058	0,038
3	0,258	0,191	0,132	0,115	0,069	0,051
4	0,273	0,212	0,150	0,124	0,078	0,058
5	0,300	0,225	0,166	0,134	0,080	0,069
6	0,321	0,239	0,168	0,142	0,088	0,071
7	0,331	0,252	0,180	0,145	0,093	0,073
8	0,345	0,257	0,192	0,156	0,085	0,073
9	0,361	0,269	0,200	0,159	0,089	0,071
10	0,369	0,277	0,204	0,166	0,101	0,077
11	0,378	0,284	0,212	0,166	0,102	0,078
12	0,394	0,290	0,215	0,169	0,101	0,081
13	0,405	0,300	0,219	0,173	0,107	0,083
14	0,408	0,304	0,226	0,178	0,110	0,082
15	0,419	0,307	0,230	0,182	0,108	0,083
22	0,463	0,352	0,240	0,197	0,115	0,086
29	0,503	0,360	0,274	0,211	0,125	0,090
36	0,529	0,381	0,292	0,224	0,136	0,100
43	0,563	0,408	0,313	0,242	0,142	0,114
50	0,598	0,435	0,336	0,265	0,165	0,134
57	0,624	0,453	0,355	0,275	0,174	0,141
64	0,639	0,466	0,368	0,282	0,179	0,143
71	0,660	0,482	0,381	0,294	0,189	0,147
78	0,691	0,497	0,397	0,304	0,200	0,156
85	0,709	0,515	0,412	0,314	0,202	0,159
116	0,756	0,543	0,436	0,322	0,206	0,161
146	0,775	0,543	0,437	0,321	0,198	0,156
177	0,800	0,570	0,454	0,337	0,213	0,159
208	0,829	0,590	0,476	0,343	0,215	0,157
237	0,857	0,611	0,487	0,357	0,224	0,171
268	0,887	0,626	0,497	0,374	0,231	0,178
298	0,917	0,651	0,517	0,386	0,242	0,185
329	0,934	0,657	0,528	0,392	0,248	0,188
359	0,944	0,666	0,532	0,395	0,250	0,188
390	0,950	0,664	0,526	0,391	0,251	0,186
420	0,981	0,692	0,552	0,408	0,266	0,190
450						

Anfertigung der Proben. Die lineare Formänderung wird in Millimeter/Meter, also in Tausendstel pro Tag berechnet und auf diese Anfangsmessung bezogen.

Die Messung der Prismenlängen erfolgte in den ersten 15 Tagen täglich, dann in den nächsten 12 Wochen wöchentlich und weiter monatlich, so daß im ganzen die Messungen 450 Tage verfolgt wurden.

Gleichzeitig mit der Längenmessung bestimmte man auch das Gewicht der Proben, um eine Korrelation zwischen der Wasseraufnahme und dem Quellen zu finden.

Die Resultate sind in der Tabelle I angegeben, in der nur die Mittelwerte aller Messungen für die fünf Zemente mitgeteilt werden[7]). Jede einzelne dieser Zahlen ist also der Mittelwert aus 25 Einzelmessungen.

Diese Ergebnisse werden auch in Fig. 2 dargestellt, in der die Abszissen in logarithmischer Teilung die Tage, die Ordinaten die Quellungsänderung in Tausendstel darstellen.

Das Quellen ist am größten bei reinen Zementmörteln, Serie I, und wird immer kleiner für magere Zementmörtel, Serien II—VI. Der Unterschied zwischen den Zementarten ist ziemlich groß für die Proben der Serie I, reiner Zementmörtel. Er wird allmählich kleiner, so daß für die Proben der Serie VI, 1 Teil Zement mit 3 Teile Normalsand, der Verlauf der Kurven gleichmäßiger ist, und die Werte viel kleiner sind.

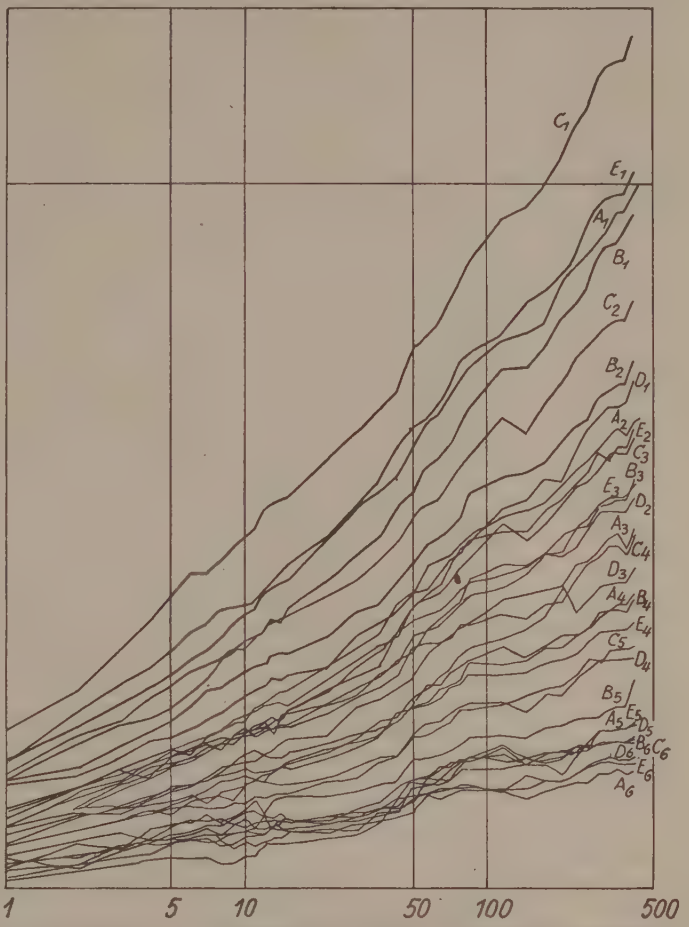


Fig. 2. Das Quellen von 5 Portlandzementen als Mörtel in verschiedenen Mischungsverhältnissen unter Wasser gelagert.

Zement C hat von allen anderen Sorten überall die größten Werte erreicht, mit 1,218 ‰ als Höchstwert. Auch bei den mageren Mörtel steht er an erster Stelle.

Der kleinste Wert 0,168 ‰ ergibt sich für den 1:3 Mörtel bei Zement A, Serie VI.

Der Verlauf der Kurven ist einsinnig, indem die kleinen Unregelmäßigkeiten während der Zeit sich gegeneinander aufheben. Die Kurven haben aber die Tendenz noch weiter zu steigen, so daß auch nach 500 Tagen das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist.

[7]) Das ausführliche Zahlenmaterial steht Interessenten gern zur Verfügung.

Um diesen Verlauf deutlicher erscheinen zu lassen, sind die Mittelwerte in der Fig. 3 wiedergegeben, in der der Deutlichkeit halber perspektivisch im dreidimensionalen Raum die Zeit logarithmisch, das Mischungsverhältnis durch Nummern, und als Ordinate das Quellungsmaß in Millimeter/Meter gezeichnet sind.

Man erhält so am anschaulichsten einen Überblick über den Quellungsvorgang und die Beziehungen zwischen dem Quellen, der Zeit und den Mischungsverhältnissen.

Das Quellen des Zementmörtels in feuchter Luft.

Die Messung erfolgte nach demselben Schema, die Quellung wurde wieder in Millimeter/Meter, also in Tausendstel berechnet, und auf die Anfangsmessung bezogen.

Die Proben waren auf einer Glasplatte in einem Kasten aufbewahrt, in dem immer Wasser

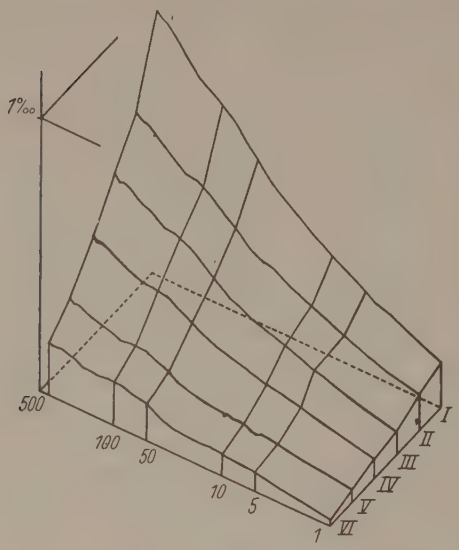


Fig. 3

stand, damit eine konstante Feuchtigkeit erhalten wurde. Es bestehen aber große Schwierigkeiten, die Feuchtigkeit wirklich konstant zu halten, und die Messungen immer in demselben streng vergleichbaren Zustand ausführen zu können. Wir versuchten diese Messungen in einem besonderen Zimmer mit konstanter Temperatur und Feuchtigkeit durchzuführen, was aber nicht leicht möglich war. Die Temperaturen des Thermometers und die Feuchtigkeit des Haarhygrometers, die auf dem Messungstisch lagen, wurden jeden Tag, wenn Probenmessungen erfolgten, abgelesen. Das Diagramm der Schwankungen für einen Versuch von 17 Monaten ist in Fig. 4 angegeben.

Die Resultate, wiederum nur Mittelwerte aus je 25 Messungen, sind in Tabelle II wiedergegeben.

Diese Ergebnisse sind auch in der Fig. 5 dargestellt, in der die Abszisse die Zeit in logarithmischer Teilung, die Ordinaten die Quellenänderung in Tausendstel darstellen.

Der Verlauf der Kurven ist ganz ähnlich, und sogar die Werte sind praktisch dieselben wie für das Quellen des Zementmörtels unter Wasser.

Zement D hat von allen anderen den größten Wert mit 1,012 ‰ erreicht. Der kleinste Wert 0,107 ‰ ergibt sich für den 1:3 Mörtel bei Zement A.

Es stellt sich heraus, daß in feuchter Luft das Quellen verhältnismäßig ähnlich ist dem Quellen von Zementmörtel unter Wasser. Insbesondere reine Zementmörtel sind imstande, auch aus der

Tabelle II.

Das Quellen des Zementmörtels in Tausendstel (mm/m) für 5 Portlandzemente, in verschiedenen Mischungsverhältnissen in feuchter Luft aufbewahrt.

Tage	Mittelwerte					
	I Z	II 3Z:1S	III 2Z:1S	IV 1Z:1S	V 1Z:2S	VI 1Z:3S
1	0,086	0,062	0,044	0,061	0,035	0,018
2	0,110	0,094	0,080	0,082	0,043	0,028
3	0,151	0,112	0,102	0,099	0,053	0,033
4	0,171	0,126	0,118	0,114	0,059	0,038
5	0,192	0,138	0,131	0,128	0,070	0,047
6	0,208	0,150	0,149	0,139	0,076	0,049
7	0,228	0,156	0,152	0,151	0,083	0,054
8	0,235	0,170	0,162	0,158	0,086	0,056
9	0,253	0,181	0,172	0,166	0,092	0,059
10	0,259	0,189	0,183	0,173	0,098	0,063
11	0,280	0,198	0,189	0,177	0,103	0,068
12	0,290	0,191	0,198	0,180	0,102	0,067
13	0,304	0,195	0,201	0,186	0,101	0,067
14	0,311	0,204	0,205	0,188	0,104	0,070
15	0,319	0,223	0,210	0,194	0,104	0,070
22	0,367	0,253	0,231	0,212	0,110	0,073
29	0,404	0,285	0,257	0,228	0,126	0,076
36	0,434	0,299	0,274	0,239	0,128	0,084
43	0,449	0,306	0,282	0,246	0,136	0,084
50	0,465	0,301	0,282	0,263	0,134	0,074
57	0,482	0,331	0,298	0,258	0,139	0,078
64	0,507	0,345	0,311	0,264	0,148	0,074
71	0,537	0,360	0,323	0,275	0,145	0,077
78	0,559	0,377	0,332	0,290	0,144	0,094
85	0,558	0,380	0,333	0,282	0,157	0,095
115	0,613	0,415	0,364	0,303	0,167	0,101
145	0,646	0,429	0,383	0,309	0,164	0,089
175	0,695	0,467	0,416	0,333	0,185	0,096
205	0,729	0,488	0,436	0,354	0,207	0,111
235	0,767	0,513	0,462	0,361	0,215	0,122
265	0,782	0,519	0,467	0,369	0,213	0,123
295	0,790	0,520	0,467	0,383	0,214	0,123
325	0,812	0,538	0,478	0,377	0,219	0,118
355	0,842	0,561	0,495	0,390	0,225	0,127
385	0,858	0,562	0,511	0,400	0,236	0,132
415	0,857	0,565	0,507	0,394	0,213	0,131
445	0,866	0,563	0,504	0,395	0,228	0,126
475	0,882	—	0,511	0,396	0,219	0,127
505	0,806	—	—	—	—	—

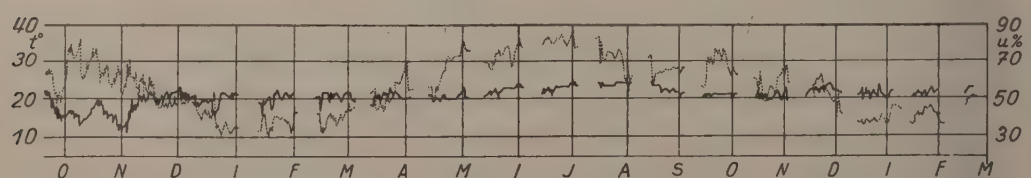


Fig. 4. Die Temperatur- (fette Linie) und die Feuchtigkeitsschwankungen (punktierte Linie) während der Messungen.

Luft viel r aufzunehmen und ein entsprechendes Quellen aufzuweisen.

In der Fig. 6 sind die Mittelwerte dargestellt; das dreidimensionale Quellungsmodell in feuchter Luft hat große Ähnlichkeit mit den entsprechenden unter Wasesr.

Das Quellen des trockenen Zementmörtels unter Wasser.

Bei den bisher vorgeführten Versuchen wurden frisch gemischte Zementmörtel nach dem Abbinden untersucht. Das Quellen war also eine unmittelbare Folge des Abbindens und der Wasseraufnahme. Man kann aber die Frage aufwerfen, wie das Quellen bei alten Zementmörteln zu erklären ist, welche schon lange abgebunden haben.

Wir haben dazu eine Serie Zementmörtelprismen genommen, für die Schwindmessungen durchgeführt, uud nach erfolgter Messung, um das freie Wasser zu bestimmen, noch im Ofen bei 80—90° bis auf ein konstantes Gewicht erwärmt worden waren. Die Serie war vor zehn Monaten angefertigt worden, so daß die Proben ziemlich alt waren.

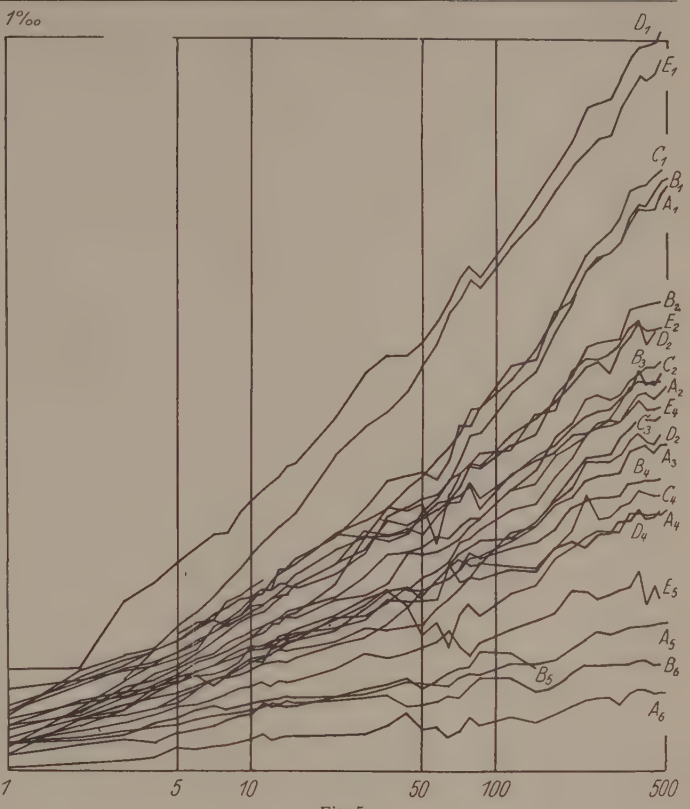


Fig. 5

Die erste Messung geschah nach dem Entnehmen aus dem Ofen in trockenem Zustande, und das ist auch die Anfangsmessung, auf welche alle anderen bezogen wurden. Die Zementmörtelproben wurden dann ins Wasser getaucht, sie saugten gierig Wasser auf, und die zweite Messung geschah nach 24 Stunden. Es wurde dann weiter gemessen, 15 Tage täglich, dann wöchentlich und zuletzt monatlich nach demselben Schema wie für die anderen zwei Serien.

Die Resultate sind wieder als Mittelwerte in Tabelle III enthalten. Desgleichen graphisch dargestellt in der Fig. 7, in der die Abszisse die Tage in logarithmischer Teilung, die Ordinaten die Quellungsänderung in Tausendstel darstellen.

Die Fig. 7 zeigt ein ganz anderes Aussehen als für die zwei früher vorgeführten Fälle. Der Aufstieg der Kurven ist gleichmäßig, und beinahe alle Serien zeigen parallele Kurvenanordnung. Es fehlt überall die allmähliche Steigerung des Quellens, wie wir das beim Abbinden des Zementmörtels gesehen haben. Die Quellung zeigt sofort infolge des großen Wasseraufsaugens große Werte und steigt stetig nachher mit der Zeit.

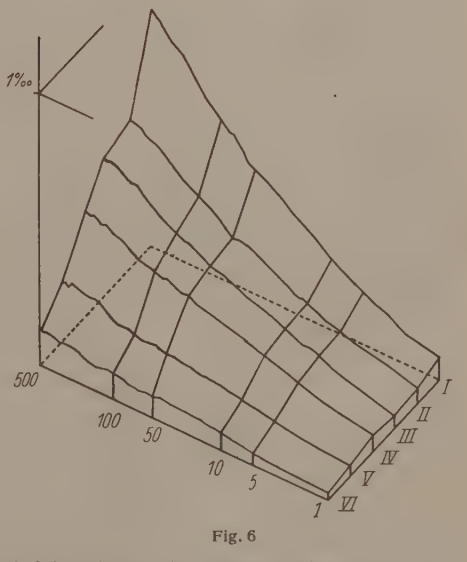


Fig. 6

Zement D hat von allen anderen den größten Wert mit 3,187 ‰ erreicht. Der kleinste Wert

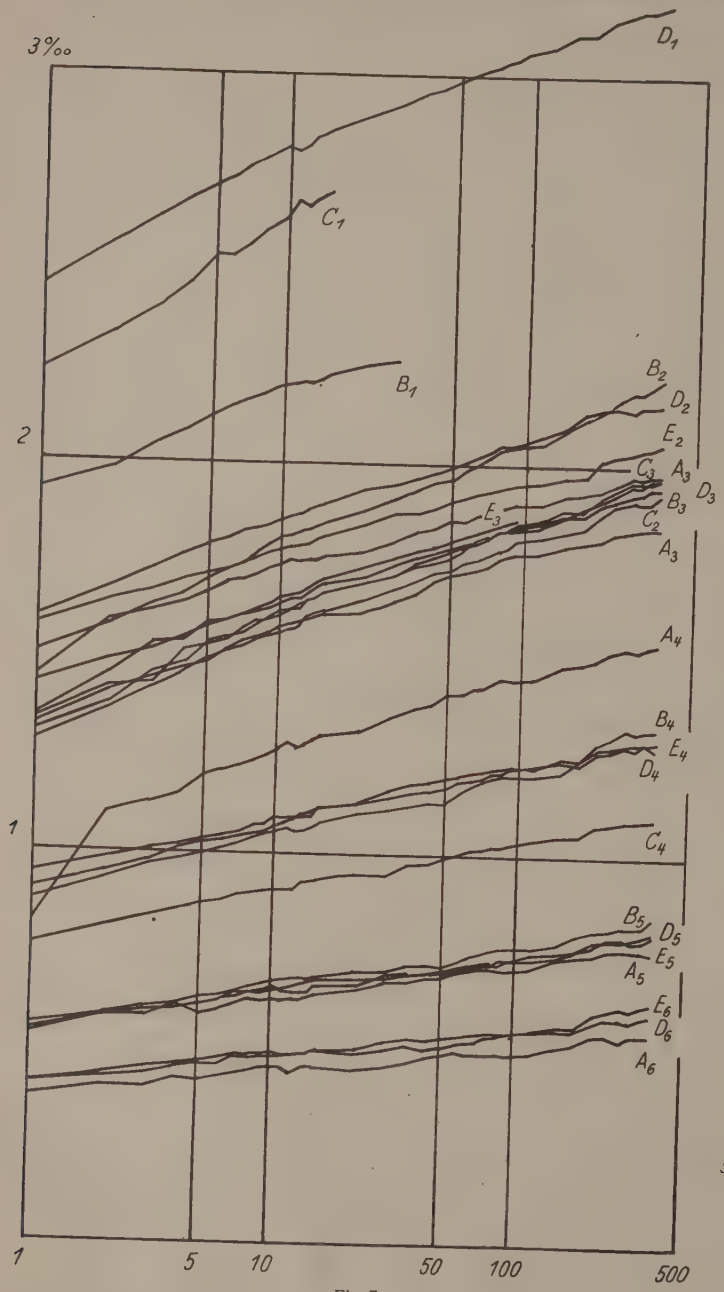


Fig. 7

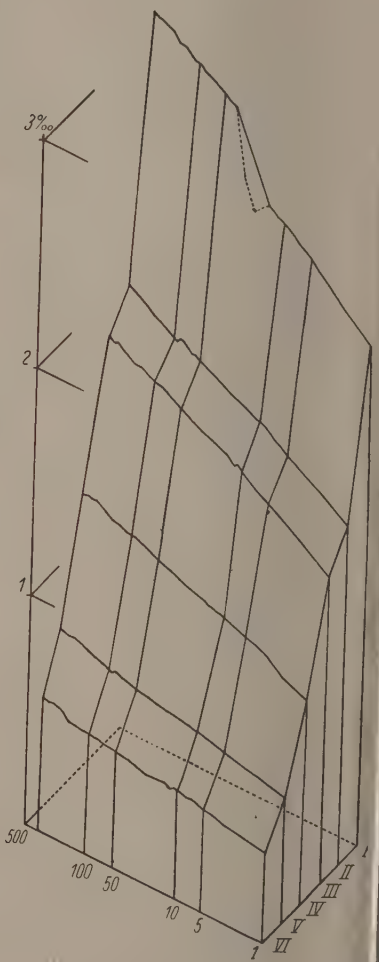


Fig. 8

0,543 ‰ ergibt sich für den 1:3 Mörtel bei Zement A.

Während die Serien III, V, VI sehr dicht nebeneinander stehen; zeigen die Serien I, II, IV große Streuungen. Es ist nicht möglich, einen allgemeinen Schluß hieraus zu ziehen, obwohl für die Serie I, reiner Zementmörtel, die großen Streuungen erklärlich sind.

In der Fig. 8 sind die Mittelwerte wieder perspektivisch im dreidimensionalen Raume dargestellt. Das Quellungsmodell ist hier von ganz anderer Form und zeigt ziemlich lineare Funktionen.

Tabelle III.

Das Quellen des getrockneten Zementmörtels in Tausendstel (mm/m) für 5 Portlandzemente in verschiedenen Mischungsverhältnissen unter Wasser gelagert.

Tage	Mittelwerte I Z	II 3Z:1S	III 2Z:1S	IV 1Z:1S	V 1Z:2S	VI 1Z:3S
1	2,202	1,494	1,356	0,893	0,545	0,393
2	2,295	1,573	1,435	0,947	0,579	0,417
3	2,362	1,617	1,481	0,984	0,595	0,425
4	2,408	1,644	1,514	1,003	0,609	0,443
5	2,455	1,675	1,547	1,023	0,611	0,444
6	2,472	1,697	1,562	1,036	0,620	0,453
7	2,494	1,709	1,581	1,047	0,631	0,463
8	2,516	1,728	1,598	1,060	0,640	0,466
9	2,534	1,740	1,608	1,067	0,642	0,468
10	2,544	1,751	1,622	1,077	0,649	0,472
11	2,558	1,759	1,649	1,083	0,649	0,470
12	2,557	1,764	1,635	1,081	0,652	0,465
13	2,572	1,774	1,647	1,091	0,654	0,471
14	2,579	1,785	1,658	1,097	0,658	0,481
15	2,591	1,791	1,672	1,108	0,661	0,480
22	2,525	1,818	1,692	1,126	0,669	0,475
29	2,591	1,845	1,717	1,146	0,681	0,491
36	2,954	1,864	1,739	1,163	0,694	0,502
43	2,962	1,878	1,756	1,169	0,694	0,500
50	2,986	1,891	1,771	1,182	0,701	0,508
57	2,997	1,908	1,786	1,193	0,706	0,516
64	3,017	1,902	1,797	1,205	0,718	0,515
71	3,022	1,927	1,807	1,209	0,721	0,515
78	3,036	1,943	1,821	1,220	0,728	0,523
85	3,041	1,947	1,824	1,222	0,729	0,523
92	3,059	1,931	1,832	1,235	0,722	0,523
116	3,065	1,962	1,835	1,235	0,740	0,530
146	3,102	1,987	1,861	1,252	0,751	0,544
176	3,104	1,996	1,865	1,257	0,758	0,545
207	3,142	2,026	1,892	1,283	0,766	0,653
237	3,157	2,042	1,904	1,294	0,785	0,578
268	3,169	2,053	1,922	1,309	0,791	0,579
298	3,169	2,054	1,908	1,299	0,787	0,572
329	3,176	2,061	1,931	1,308	0,792	0,582
359	3,187	2,069	1,936	1,306	0,805	0,585

Zusammenfassung.

Es wurde das Quellen des Zementmörtels in drei Fällen verfolgt, erstens, wenn die Proben unter Wasser, zweitens in feuchter Luft aufbewahrt wurden, was zu gleichen Ergebnissen führt, und drittens für getrocknete Zementmörtelprismen, die nach dem Trocknen unter Wasser gelagert werden, wobei sich ein ganz anderes Bild ergibt.

Man kann sagen, daß das Quellen des frischen, reinen Zementmörtels etwa 1 ‰ pro Tag beträgt, und kleiner wird für magere Mischungen.

Dieser Wert ist auf die Anfangsmessung bezogen, welche einen Tag nach dem Vorbereiten der Prismen ausgeführt wird.

Für getrocknete reine Zementmörtel beträgt das Quellen 3 ‰ pro Tag, dieser Wert ist auf die Länge des getrockneten Probekörpers bezogen.

Wenn wir daran denken, daß der Zementverputz, der immer einer fetten Zementmörtelmischung entspricht, wechselweise der Trocknung und der Nässung ausgesetzt ist, kann man mit 6 ‰ linearer Änderung rechnen. Wenn wir auch noch den Temperatureinfluß, der von derselben Größenordnung ist, einbeziehen, kommen wir zu viel größeren Unterschieden, welche die unangenehmen Erscheinungen der zahlreichen Haarrisse, wenn nicht noch gröberen Risse erklären.

Eine eigentümliche Erscheinung ist, daß in allen drei Fällen die Zeit zu kurz war, um ein Quellungsgleichgewicht zu erreichen, so daß die Kurven noch immer eine aufsteigende Richtung zeigen. Es ist schwer anzunehmen, daß das Wasser so viel Zeit braucht, um in einen Körper von so kleinen Abmessungen hineinzudringen. Es ist vielmehr zu vermuten, daß gewisse innere Konstitutionsveränderungen für das gefundene Bild verantwortlich sind. Wenn man auch für die während der Zeit des Abbindens gemessenen Proben das Ungleichgewicht dem Abbindeprozeß zuschreiben will, so kann man bei den getrockneten Zementmörtelprismen, nach fast drei Jahren nach dem Entformen, nicht mehr denselben Grund angeben.

Für den 1:3-Mörtel, der praktisch am meisten benutzt wird, ist das Quellen sehr klein, ca. 0,2 ‰ pro Tag, und ist deshalb von geringerer praktischer Bedeutung.

Es stellt sich ferner heraus, daß nach den praktischen Normen, den Zementmörtel nach der Herstellung unter feuchter Luft aufzubewahren, durch das damit verbundene Quellen die darauffolgende Schwindung beim Trocknen in gewissem Maße eingeschränkt werden kann.

Aus dem Institut für Zellwollforschung, Berlin-Dahlem.

Chemische Konstitution und Kolloidstruktur faserbildender vollsynthetischer Hochpolymerer, I.[1])

Chemische Konstitution, zwischenmolekularer Bindungszustand und Kolloidstruktur.

Von W. Broser, K. Goldstein und H.-E. Krüger (Berlin).

(Eingegangen am 10. Juli 1943)

A. Einleitung.

1. Die Kolloidstruktur faserbildender Hochpolymerer ist schon seit den Zeiten Nägelis (34) ein vielbearbeitetes Forschungsgebiet. Entsprechend der wirtschaftlichen Bedeutung der Faserstoffe haben Wissenschaft und Technik

[1]) Mitteilung Nr. 3 des Instituts für Zellwollforschung; Mitt. Nr. 2, Kolloid-Z. **100**, 327 (1942).

ein großes Interesse gehabt, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Faserstoffe kennenzulernen. Die Forschung wandte sich zunächst den Naturstoffen, den Eiweißfasern, Wolle und Seide, und den Zellulosefasern, Baumwolle und Ramie, zu. Diese Entwicklung war zwangsläufig, da es früher synthetisch aufgebaute faserbildende Stoffe nicht gab.

Die chemische Konstitution der Naturstoffe Wolle und Seide wurde in den Grundzügen aufgeklärt und die Konstitution der Zellulose kann als gesichert gelten. Der Konstitutionsbeweis durch Synthese konnte jedoch noch bei keinem hochpolymeren Naturstoff erbracht werden.

Andererseits war es aber möglich, auf synthetischem Wege zu hochpolymeren Produkten zu gelangen, die in ihren physikalischen und technischen Eigenschaften eine überraschende Ähnlichkeit mit den natürlichen Faserstoffen zeigen.

Durch die Arbeiten von H. Staudinger (41) (seit 1924) und W. H. Carothers (37) (seit 1928) wurde die Synthese von Faserstoffen auf eine wissenschaftliche Grundlage gestellt. Staudinger benutzte die Polymerisation, um zu hochmolekularen Verbindungen zu kommen, Carothers die Polykondensation.

Der Aufbau der Moleküle dieser Verbindungen konnte durch die Methoden der klassischen organisch-chemischen Konstitutionsforschung in vielen Fällen bis in Einzelheiten sichergestellt werden. Bei den Polykondensationsprodukten ist die chemische Konstitution schon durch die übersichtliche Synthese, nach der die Polyester, Polyamide usw. erhalten werden, sichergestellt. Eine weitere Stütze besteht darin, daß bei der Hydrolyse der Polykondensate wieder die ursprünglichen Ausgangsmaterialien zurückerhalten werden.

Die folgenden Betrachtungen sollen auf vollsynthetische faserbildende Hochpolymere beschränkt werden, deren chemische Konstitution in den meisten Fällen sicher bekannt ist.

Zum Verständnis der physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Klasse von Hochpolymeren soll versucht werden, die chemische Konstitution der makromolekularen Bauelemente in Zusammenhang zu bringen mit der übermolekularen Struktur, der Kolloidstruktur.

2. Zunächst müssen wir uns folgendes noch einmal vergegenwärtigen: Die molekularen Strukturen werden von Hauptvalenzen aufgebaut, die übermolekularen Strukturen von Nebenvalenzen, d. h. von zwischenmolekularen Kräften (35).

Wenn also die Kolloidstruktur aus der chemischen Konstitution der makromolekularen Bauelemente verstanden werden soll, müssen die zwischenmolekularen Kräfte aus der chemischen Konstitution hergeleitet werden.

Zur Bewältigung dieser Aufgabe reicht aber die klassische Strukturlehre der organischen Chemie nicht aus. In ihren Strukturformeln werden ja durch den Valenzstrich nur die Hauptvalenzen symbolisch wiedergegeben. Zur Darstellung jener Kraftwirkungen, die vom Molekül nach außen ausgehen, ist jedoch das klassische Formelbild nicht geeignet. Die klassischen Vorstellungen müssen durch die „neueren Anschauungen der organischen Chemie" (32) erweitert werden. Hieraus ergibt sich eine neue symbolische Darstellungsweise, die auch gestattet, die an dem Molekül herrschende elektrische Ladungsverteilung zu kennzeichnen. Auf diese Weise kann die verfeinerte neuere Symbolik Formeln ergeben, die es erlauben, die Kraftwirkungen, welche von charakteristischen Gruppen des Moleküls ausgehen, abzulesen (32, 13, 14, 24).

B. Die chemische Konstitution.

3. Die faserbildenden[2]) Hochpolymeren, denen die vorliegende Betrachtung gewidmet ist, sind nach den heutigen Anschauungen aus linearen Makromolekülen aufgebaut, sie sind Kettenpolymere (23, 31). Eine große Reihe gemeinsamer Eigenschaften der hier in Betracht kommenden Polymeren wird allein durch die makromolekularen Bauelemente, die langen Fadenmoleküle, bestimmt (41). Über diese gemeinsamen Eigenschaften hinaus gibt es aber noch sehr charakteristische individuelle Eigenschaften einzelner Hochpolymerer. Hierher gehört z. B. die hohe Festigkeit der Polyamide und Polyester bei vergleichsweise niedrigem Molekulargewicht u. a. m. (vgl. Abschnitt 6). Erfahrungsgemäß ist der makromolekulare Aufbau all dieser verschiedenen Faserstoffe im wesentlichen der gleiche, so daß man gezwungen ist, die individuellen makrophysikalischen Eigenschaften auf die individuellen Eigenschaften der Moleküle, d. h. also letzten Endes auf die chemische Konstitution[3]), zurückzuführen. Unter dem Begriff chemische Konstitution fassen wir die Aussagen über die gegenseitige Lage der Atome im Molekül (= chemische Struktur) und

[2]) Unter „faserbildend" soll die Möglichkeit verstanden werden, aus dem erweichten Stoff bzw. aus dessen Lösung, Fasern zu gewinnen, die eine mit den Naturstoffen (Baumwolle, Seide, Wolle) vergleichbare Festigkeit aufweisen. Betreffend der technischen Darstellung z. B. des Styroflex, der PeCe- und Polyamidfaser, vgl. die Literatur (22, 25, 39). Nicht in unsere Betrachtung fallen die hochelastischen Fäden (wie z. B. Gummifäden) und die „Spinnbarkeit" von Flüssigkeiten im Sinne von Erbring (15).

[3]) Anmerkung während der Drucklegung: Vgl. auch Eugen Müller, Chemie **56**, 201 (1943); eine Erweiterung auf Hochpolymere gibt G. V. Schulz, J. makromolek. Chem. [3] **1**, 16 (1943).

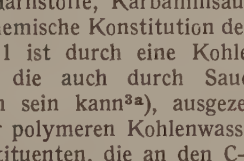
über den Bindungszustand zwischen den Atomen zusammen. Die physikalische Ursache für die Verschiedenheiten des Bindungszustandes der Atome ist in der Verteilung der Valenzelektronen gegeben.

4. Verschiedene Einteilungsprinzipien sind zur Beschreibung der Kettenpolymeren herangezogen worden. So hat man nach den Reaktionen, die zur Darstellung der Polymeren benutzt werden, zwischen Polymerisations- und Polykondensationsprodukten unterschieden. Dieses Einteilungsprinzip hat aber den Nachteil, daß dabei offensichtlich zusammengehörige Kunststoffe wie die Polyamide und Polykarbaminsäureester in zwei verschiedene Gruppen hineinkommen. Es soll daher, wie es K. H. Meyer und H. Mark in ihrem Lehrbuch (31) getan haben, die chemische Konstitution als Einteilungsprinzip herangezogen werden.

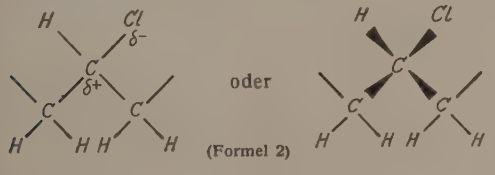
Das Gebiet der vollsynthetischen faserbildenden Hochpolymeren gliedert sich so in zwei Gruppen:

1) die polymeren Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate sowie die polymeren Äther,
2) die polymeren Ester, Karbonsäureanhydride, Amide, Harnstoffe, Karbaminsäureester usw.

5. Die chemische Konstitution der Polymeren der Gruppe 1 ist durch eine Kohlenstoff-Zick-Zack-Kette, die auch durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann[3a]), ausgezeichnet. Die Derivate der polymeren Kohlenwasserstoffe enthalten Substituenten, die an den C-Atomen der Haupt-Kette sitzen. Solche Substituenten sind z. B. —Cl (Polyvinylchlorid), $-C_6H_5$ (Polystyrol), $-C\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup}OR$ (Polyakrylsäureester). Denken wir uns die Zick-Zack-Kette in die Papierebene entknäuelt, so stehen die Substituenten unter dem Tetraederwinkel schräg vor bzw. hinter der Ebene der Kette (27, 28).



Das die Bindung des Substituenten vermittelnde Elektronenpaar ist nun im Falle eines elektroaffinen Substituenten zu diesem hinübergezogen. Dies wird in der neueren Symbolik folgendermaßen ausgedrückt (32).



(Formel 2)

Es bilden sich Krypto-Ionen. Die Schwerpunkte der durch diesen Effekt hervorgerufenen schwachen positiven und negativen Ladungen liegen nicht in der Ebene der Zick-Zack-Kette.

6. Die chemische Konstitution der Polymeren der Gruppe 2 ist dadurch ausgezeichnet, daß funktionelle Gruppen (Ester-, Amidgruppen usw.) am Aufbau der Hauptkette des Makromoleküls beteiligt sind. Bei diesen funktionellen Gruppen bestehen nun die Voraussetzungen für das Auftreten von Mesomerie. Der besondere Umstand, daß diese mesomeren funktionellen Gruppen am Aufbau der Hauptkette des Kettenpolymeren beteiligt sind, bedingt auffallende Eigentümlichkeiten im physikalischen und physikalisch-chemischen Verhalten.

Auch das durch äußere Kräfte nicht orientierte Material erweist sich bei elektronenmikroskopischer (20) und röntgenographischer Betrachtung als geordnet (16, 17, 3, 5, 6). Der Übergang vom festen Zustand in die relativ dünnflüssige Schmelze erfolgt innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalls. Schon bei vergleichsweise sehr niedrigem Molekulargewicht werden hohe Festigkeiten beobachtet (11). Durch Einwirkung schwacher äußerer mechanischer Kräfte, die bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, kann der Ordnungszustand wesentlich erhöht werden. Diese Erscheinung ist als „Kaltverstrecken" bekannt (11).

Es ist hier besonders zu betonen, daß sich in all diesen Eigenschaften die Vertreter der zweiten Gruppe, also z. B. die Polyester, Polyanhydride und Polyamide, ganz auffallend ähnlich verhalten. Auch aus Polyestern und Polysäureanhydriden vom Molekulargewicht 10000 ... 20000 lassen sich kaltverstreckbare Fasern mit guten mechanischen Eigenschaften herstellen (16, 11). Es liegt nicht an den mangelhaften mechanischen Eigenschaften, sondern es sind andere Umstände, wie niedriger Schmelzpunkt und die Angreifbarkeit durch verseifende Agenzien, die einer praktischen Anwendung im Wege stehen.

Es erscheint daher gerechtfertigt, alle diese Kettenpolymeren zusammenzufassen und als Gruppe der „mesomeren Kettenpolymeren" besonders herauszuheben.

7. Die Mesomerie der niedermolekularen Ester, Amide, Harnstoffe usw. bildet ein wohl ausgebautes Kapitel der neueren Anschauungen der organischen Chemie (32). Es soll daher hier erstmalig der Versuch unternommen werden, diese Anschauungen konsequent, von allgemeinen Gesichtspunkten ausgehend, auf die Chemie der faserbildenden vollsynthetischen Hochpolymeren zu übertragen.

Die physikalische Ursache der Mesomerie der in den betrachteten Hochpolymeren auftretenden funktionellen Gruppen ist nach B. Eistert (14) der „elektromere oder E-Effekt". Dieser Effekt setzt sich zusammen

1. aus dem +E-Effekt derjenigen Gruppe Y, die ein einsames Elektronenpaar für die

[3a]) Hierher gehören das „faserige" Polyoxymethylen und Polyäthylenoxyd Staudingers (40).

Tabelle I. Zusammenstellung der mesomeren Kettenpolymeren.

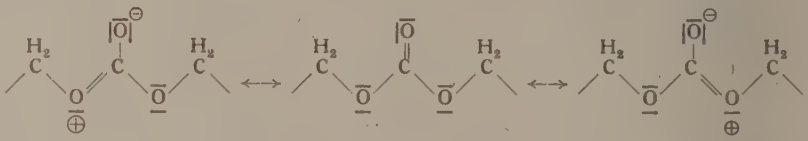
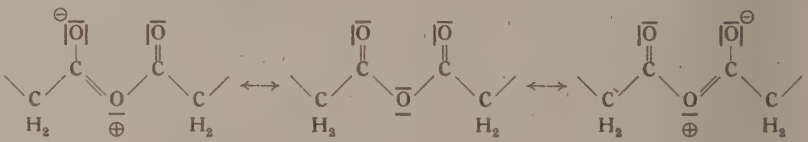
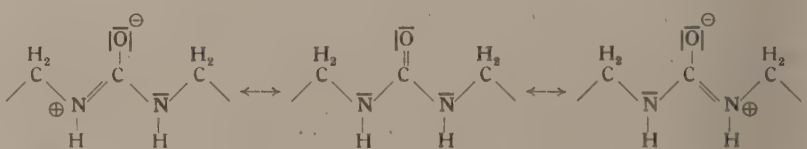
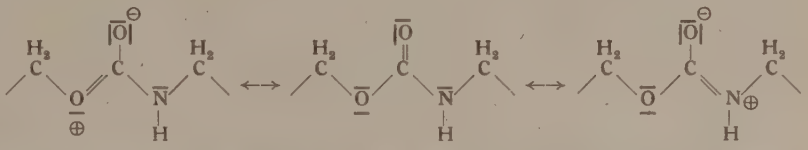
Name	Formel der mesomeren Gruppe
	I. Gruppe mit +E-Effekt: —Ö—R
Polyester (11)	
Polykohlensäure-ester (12)	
Polykarbonsäure-anhydrid (11)	
	II. Gruppe mit +E-Effekt: —N(R′)R
Polyamid (7)	
Polythioamid (21)	
Polyamid aus Piperazin (7)	
Polyharnstoff (1)	

Tabelle I (Fortsetzung).

Name	Formel der mesomeren Gruppe
Polyhydrazid (45)	
Polykarbaminsäure-ester*) (1)	

*) Die Polykarbaminsäureester werden fälschlich auch oft „Polyurethane" genannt. Unter Urethan versteht man jedoch den Äthylester der Karbaminsäure.

Mesomerie zur Verfügung stellen kann,

z. B. $-\overline{N}(R)(R)$, $-\overline{O}-R$, $-\overline{S}-R$,

2. aus dem —E-Effekt derjenigen Gruppe X, die ein Elektronenpaar zu sich hinüberzieht. Hierzu sind Gruppen mit echten Mehrfachbindungen befähigt,

z. B. $>C=\overline{O}|$ $>C-\overline{S}|$.

Allgemein kann man die Mesomerie symbolisch durch zwei Grenzformeln darstellen.

I II

Mithin für den besonderen Fall der Karbonamidgruppe.

I II

In der Tabelle sind die wichtigsten Vertreter der mesomeren Kettenpolymeren mit den Formeln ihrer mesomeren Gruppe aufgeführt.

Die Gruppe mit — E-Effekt ist bei allen bisher bekannten mesomeren Kettenpolymeren entweder eine $>C=\overline{O}-$ oder eine $>C=\overline{S}-$Gruppe[4]).

[4]) Die Gruppe $>S(=O)_2$, die z. B. in den Sulfonamiden auftritt, enthält keine echten Doppelbindungen, sondern semipolare Einfachbindungen $>S\rightarrow O$

Die Sulfonamide gehören daher nicht zu den mesomeren Kettenpolymeren. Die bisher bekannt gewordenen Sulfonamide (30) enthalten neben den Sulfonamid- auch noch Karbonamidgruppen. Reine Sulfonamide müßten nach den hier vorgetragenen Anschauungen abweichende Eigenschaften aufweisen, gegebenenfalls käme hier nur Wasserstoffbindung in Frage (vgl. Abschnitt 15).

Die Unterteilung der Tabelle erfolgte nach den Gruppen mit +E-Effekt,

$-\overline{O}-R$, $-\overline{N}(R)-R$.

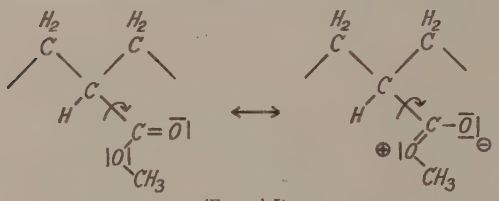
Zur Symbolisierung des tatsächlich vorliegenden Bindungszustandes sind eine unpolare und eine oder mehrere polare Grenzformeln notwendig. Wie weit die elektromere Verschiebung in Richtung auf die polaren Grenzformeln, die die Konstitution eines Zwitterions haben, vor sich geht, hängt von der Art des betrachteten mesomeren Kettenpolymeren ab. Immer liegt aber ein Zwischenzustand vor, für den der Begriff „Meta-Zwitterion"[5]) eingeführt werden soll.

8. Die sterischen Verhältnisse, also besonders die Möglichkeiten der freien Drehbarkeit, werden in unserer Arbeit im allgemeinen nicht berücksichtigt, weil sie für das Verhalten der betrachte-

[5]) Diese Bezeichnungsweise schließt sich der Namengebung für andere Zwischenzustände an [vgl. die physikalisch-chemischen Metastasen Wo. Ostwalds (36)]. Die Bezeichnung „Meta-Zwitterion" soll nur für solche mesomeren Gruppen gebraucht werden, in denen die Richtung der elektromeren Verschiebung auf eine Gruppe mit —E-Effekt von vornherein feststeht. Die Mesomerie eines Äthylens fällt also nicht unter diesen Begriff.

ten Hochpolymeren von nicht so großer Bedeutung sind. Sehr wichtig ist es jedoch, auf die räumliche Verteilung der elektrischen Ladungen in bezug auf die Zick-Zack-Kette der Fadenmoleküle einzugehen. Stets sind bei den mesomeren Kettenpolymeren die Elektronen von einem Heteroatom der Hauptkette (O oder N) nach einem mit dem benachbarten Hauptketten-Kohlenstoffatom durch Mehrfachbindung verknüpften Substituenten (=O oder =S) verschoben (vgl. die Formelbilder der Tabelle). Dieser Substituent liegt infolge der Mesomerie in der Ebene (vgl. 14) der entknäuelt zu denkenden Zick-Zack-Kette. Somit liegen auch die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladung in der Kettenebene.

Ganz anders in räumlicher Hinsicht sind die Verhältnisse dagegen bei den Derivaten der polymeren Kohlenwasserstoffe, die eine mesomere funktionelle Gruppe als Substituenten enthalten. Hierher gehören z. B. die polymeren Akrylsäuren und ihre Ester:



(Formel 5)

Die mesomere Gruppe liegt nicht mehr in der Kettenebene, sondern schaut schräg nach vorn heraus und ist um die C—C-Bindung drehbar. Die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladung sind somit in bezug auf die Zick-Zack-Kette nicht festgelegt.

C. Der zwischenmolekulare Bindungszustand und die Kolloidstruktur.

9. Die in dem vorangehenden Teil gebrachten verfeinerten chemischen Konstitutionsformeln ermöglichen es, die Ladungsverteilung an den Molekülen zu kennzeichnen. Diese Verteilung der Ladungen ist die Ursache für die zwischen den Molekülen wirkenden elektrostatischen Kräfte. Zu diesen Kräften treten noch die zwischen allen Molekülen — auch den elektrisch neutralen — wirksamen Dispersionskräfte (Austauschwechselwirkung). Die Stärke und die Richtung all dieser zwischenmolekularen Kräfte bestimmen nun die Kolloidstruktur. Je nachdem, ob die ungerichteten Dispersionskräfte oder die gerichteten elektrischen Kräfte die Kolloidstruktur vorwiegend aufbauen, entstehen charakteristisch verschiedene Ordnungszustände.

10. Bei Hochpolymeren, deren Hauptkette keine mesomeren Gruppen enthält, lassen sich in den meisten Fällen auch nach der neueren chemischen Formulierung keine Besonderheiten der Ladungsverteilung ablesen. Demententsprechend sind zwischen den einzelnen Kettengliedern benachbarter Fadenmoleküle im wesentlichen Dispersionskräfte wirksam.

Charakteristisch für diese Art von Nebenvalenzkräften (31) ist ihre weitgehende Temperaturunabhängigkeit und ihr starkes Abnehmen mit dem Abstand der wechselwirkenden Atomgruppen ($\sim r^{-6}$), so daß sie erst bei starker Annäherung der Teilchen wirksam werden. Daher kommt es auch, daß diese Kräfte nur zur Herstellung kurzlebiger Assoziate im flüssigen Zustand bzw. im Zustand der „Flüssigkeit mit fixierter Struktur" (44) befähigt sind.

Ein besonderes Merkmal der Dispersionskräfte ist darin zu sehen, daß sie weder gerichtet noch richtbar sind. Sie können daher zwischen den einzelnen Fadenmolekülen keine autonome Ordnung (36) hervorrufen: Es liegt eine „Wattebauschstruktur" vor (2), d. h. die Kettenmoleküle sind infolge ihrer Biegsamkeit mit- und durcheinander verflochten, so daß der ganze Raum mit Materie dicht erfüllt ist, wobei eine bevorzugte Richtung der Kraftwirkung nicht auftritt.

Wie gesagt, die Dispersionskräfte sind zur Ausbildung einer Ordnung nicht befähigt. Doch haben Modellversuche von Stuart (43) wahrscheinlich gemacht, daß in kleinen Bereichen eine gewisse streckenweise Parallelisierung der Molekülketten vorliegt, die allein durch die fadenförmige Gestalt der Kettenmoleküle bewirkt wird.

Diese parallelisierten Bereiche werden oberhalb der Einfriertemperatur (44) [6]) entsprechend den weiter oben gemachten Ausführungen über die Eigenschaften der Dispersionskräfte, nur sehr kurzlebig sein, d. h. es werden ständig neue Assoziate entstehen und vergehen.

Man kann also kurz sagen, daß sofern bei faserbildenden synthetischen Hochpolymeren, die in der Kette keine mesomeren Gruppen besitzen, eine geringe autonome Ordnung herrscht, diese hauptsächlich durch den räumlichen (fadenförmigen) Bau der Makromolekülkette hervorgerufen wird und oberhalb der Einfriertemperatur kinetisch-statistischer Natur ist. Es liegt demnach eine kinetisch-statistische Ordnungs-Metastase [Wo. Ostwald (36)] vor.

Die Kraft, die auf ein Fadenmolekül von seiner Umgebung ausgeübt wird und die es in seiner Lage festzuhalten sucht, setzt sich additiv aus den Kräften zusammen, die auf die einzelnen Kettenglieder wirken, wächst also proportional mit der Kettenlänge. Soll ein hochpolymerer Stoff brauchbare mechanische Eigenschaften

[6]) Also im Gebiet der Flüssigkeit mit fixierter Struktur, welches durch die Beweglichkeit von Teilstücken der Fadenmoleküle bei festliegendem Gesamtmolekül gekennzeichnet ist.

haben, so muß diese Kraft von mindestens der gleichen Größe sein, wie die zur Trennung einer Hauptvalenzbindung erforderliche. Es ist daher verständlich, weshalb Kettenpolymere, die keine mesomeren Gruppen tragen, nur dann gute Fasereigenschaft besitzen, wenn sie ein sehr hohes Molekulargewicht haben. Beispielsweise beträgt das Molekulargewicht (31, 38) von faserbildendem Polystyrol (Styroflex) 300000 bis 600000.

11. Neben diesen Dispersionskräften treten bei den meisten Hochpolymeren dieser Gruppe noch mehr oder minder ausgeprägte Dipolkräfte auf, die durch die verschieden starke Inanspruchnahme des bindenden Elektronenpaares durch die verschiedenen Atome hervorgerufen werden (Kryptoionen, 32) oder die von den in den Seitenketten befindlichen mesomeren Gruppen herrühren. Als Beispiele hierfür seien das Polyvinylchlorid bzw. die Polyakrylsäurederivate genannt.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den mesomeren Kettenpolymeren liegen hier die Dipolachsen nicht fest in der Ebene der Zickzack-Kette (Tetraederwinkel bzw. Drehbarkeit der Seitenkette, vgl. Abschnitte 5 und 8), wodurch die Ausbildung von Ebenen bevorzugter Kraftwirkung behindert wird.

12. Wie aus der Tabelle I hervorgeht, treten bei der Gruppe der mesomeren Kettenpolymeren — wie schon durch diese Bezeichnung betont werden soll — Mesomerieerscheinungen in der Kette selbst, und zwar in mehr oder weniger regelmäßigen Abständen auf. Diese Mesomerie besteht — wie im Abschnitt 7 dargelegt — darin, daß der tatsächliche Zustand zwischen der unpolaren und der zwitterionischen Grenzformel liegt. Hierfür wurde daher oben die Bezeichnung „Meta-Zwitterion" zur Andeutung dieses Zwischenzustandes eingeführt. Dementsprechend sei der Bindungszustand, der zwischen verschiedenen mesomeren Gruppen dieser Art herrscht, „Meta-Ionen-Beziehung" genannt; damit soll zum Ausdruck kommen, daß die hierbei auftretenden Kräfte zwischen den heteropolaren Hauptvalenzkräften und den normalen Dipolkräften liegen. Diese Meta-Ionen-Beziehung wird der normalen Ionen-Beziehung[7]) der Stärke nach um so näher kommen, je mehr die tatsächliche Elektronenverteilung der mesomeren Gruppe sich der zwitterionischen Grenzformel nähert. Die Stärke dieser Meta-Ionen-Beziehung hängt daher im hohen Maße von der chemischen Konstitution der Fadenmoleküle und im besonderen von der Natur der mesomeren Gruppe ab. So kann man auf Grund der Erfahrungen bei den niedermolekularen Verbindungen sagen, daß die Konstitution der Amidgruppe der polaren Grenzformel mehr entspricht als die der Estergruppe, d. h. daß bei den Polyamiden stärkere Meta-Ionen-Beziehungen auftreten als bei den Polyestern.

[7]) Über den Begriff „Ionen-Beziehung" = heteropolare Hauptvalenz vgl. Eugen Müller (32).

Dagegen muß die Frage, in welcher Weise die Länge der Kohlenwasserstoffketten oder die in sie eingebauten Heteroatome die Elektronenkonfiguration und damit die Stärke der Meta-Ionen-Beziehung beispielsweise einer Estergruppe beeinflussen, von Fall zu Fall entschieden werden.

Da die Meta-Zwitterionen ihrem Wesen nach Dipolgruppen darstellen, so sind die zwischen ihnen auftretenden Meta-Ionen-Beziehungen mit den Dipolkräften wesensverwandt.

Charakteristisch für die Dipolkräfte (31) ist die Tatsache, daß sie — im Gegensatz zu den Dispersionskräften — einen Richteffekt bewirken und langlebige Assoziate zu bilden vermögen. Dies hat seinen Grund darin, daß in größerer gegenseitiger Entfernung die Dipolgruppen sich wie neutrale Gebilde verhalten. Erst bei Näherung auf eine Entfernung, die von gleicher Größenordnung wie der Abstand der Einzelladungen ist, macht sich die Trennung der Ladungen bemerkbar und die Gruppen üben aufeinander Anziehungskräfte elektrostatischer Natur aus, die proportional der dritten Potenz des gegenseitigen Abstandes sind.

Es ist daher verständlich, daß zwei benachbarte mesomere Gruppen ein und desselben Fadenmoleküls, die durch einige Kettenatome getrennt sind, keine Kraftwirkung aufeinander ausüben, daß jedoch zwei mesomere Gruppen benachbarter Ketten bei geeigneter Lage in Meta-Ionen-Beziehung treten.

13. Die Tatsache, daß einerseits die Dipolachse in der Ebene der Zick-Zack-Kette liegt und andererseits die mesomeren, d. h. meta-zwitterionischen Gruppen, in regelmäßigen Abständen längs der Kette auftreten, hat zur Folge, daß sich die Molekülketten in bestimmten Ebenen, in die auch die Ebenen der Zick-Zack-Ketten fallen, anordnen. Teile einer solchen Ebene sind für zwei verschiedene mesomere Kettenpolymere in den Fig. 1 und 2 schematisch dargestellt, wobei der Übersichtlichkeit halber nur die polare Grenzformel wiedergegeben wurde.

Der Zusammenhalt in diesen Ebenen wird quer zur Achse des Fadenmoleküls durch die heteropolaren Meta-Ionen-Beziehungen und längs zu ihr durch die homöopolare Atombindung bewirkt (vgl. Fig. 3).

Legen sich mehrere dieser Ebenen übereinander, so entstehen längliche flache Pakete, vergleichbar etwa einem flachen Stapel schmaler Papierstreifen. Der Zusammenhalt der durch Meta-Ionen-Beziehung und Atombindung gebildeten Ebenen untereinander wird im wesentlichen durch die Dispersionskräfte zwischen den einzelnen Atomen der benachbarten Ebenen bewirkt. Die resultierende Kraft reicht infolge der großen Zahl und der guten Ordnung der in einer Ebene vorhandenen Atome aus, um die einzelnen Ebenen auch über größere Zeiträume hinweg in ihrer Lage relativ zueinander festzulegen. Die

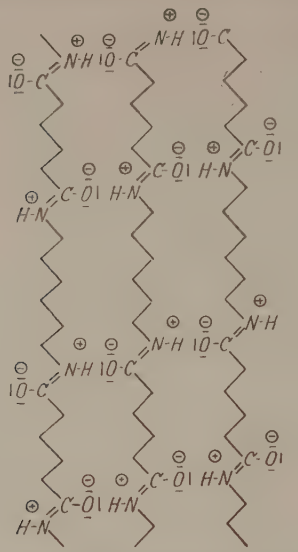


Fig. 1. Netzebene AOB (vgl. Fig. 3) eines Polyamids aus Hexamethylendiamin und Adipinsäure (schematisch).

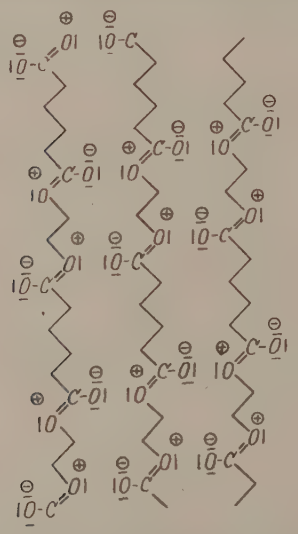


Fig. 2. Netzebene AOB (vgl. Fig. 3) eines Polyesters aus Äthylenglykol und Adipinsäure (schematisch).

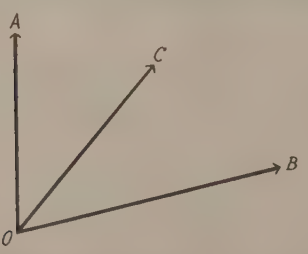


Fig. 3. Richtungen der zwischenmolekularen Kraftwirkungen bei mesomeren Kettenpolymeren. O—A: Atombindung, O—B: Meta-Ionen-Beziehung, O—C: Dispersionskräfte (schematisch).

einzelnen, papierstapelähnlichen Kristallite werden — sofern nicht besondere Einflüsse, wie mechanische Spannungen, dem entgegenwirken — eine sehr lange Lebensdauer haben: Es liegt hier eine statisch-statistische Ordnungs-Metastase vor (36).

Die oben beschriebene autonome Ordnung bei den mesomeren Kettenpolymeren wird also im wesentlichen durch die Meta-Ionen-Beziehung bedingt.

Durch diese hauptvalenzähnliche Beziehung finden die guten mechanischen Eigenschaften bei relativ niedrigem Molekulargewicht ihre Erklärung. Kaltverstreckbare Polyamid-, Polyester- und Polyanhydridfäden weisen z. B. ein Moleklulargewicht von 10000 bis 20000 auf (11).

Selbstverständlich macht sich die mehr oder minder starke Ausgeprägtheit der zwitterionischen Grenzformel der mesomeren Gruppen auch hierbei bemerkbar. So besitzen die Polyester, entsprechend der geringeren Polarität der Estergruppe, nicht ganz so gute Festigkeitseigenschaften wie beispielsweise die Polyamide oder Polyharnstoffe.

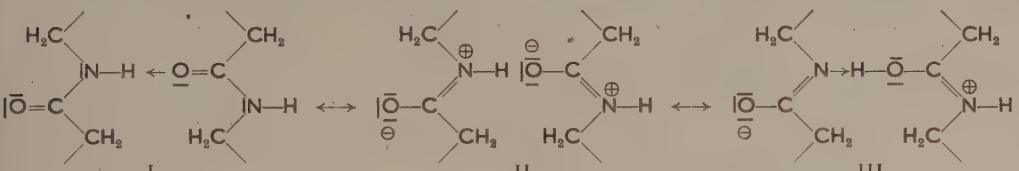
14. Zur Vervollständigung dieses Bildes muß noch berücksichtigt werden, daß die Fadenmoleküle infolge der Wärmebewegung Schwingungen um ihre Längsachse ausführen. Bei genügend hoher Temperatur können diese dazu führen, daß die Meta-Ionen-Beziehungen an manchen Stellen aufreißen und nach Drehung der Zick-Zack-Ebene um einen gewissen Winkel sich zwischen Fadenmolekülen benachbarter Ebenen neu ausbilden. Oder anders ausgedrückt, die Ebenen der Zick-Zack-Ketten verwinden sich schraubenartig, wodurch die Bevorzugung einer Ebene durch die Meta-Ionen-Beziehung aufgehoben wird. Bei welcher Temperatur dies im einzelnen Fall eintritt, hängt u. a. von der Stärke der Meta-Ionen-Beziehung und der Länge der zwischen den mesomeren Gruppen liegenden Kettenstücke ab. Es liegt jedoch nach dem weiter oben Gesagten auf der Hand, daß bei sonst gleichen Bedingungen diese Temperatur beispielsweise bei den Polyestern niedriger liegen muß als bei den Polyamiden.

Daß tatsächlich derartige papierstapel- oder schachtelähnliche Mizellen bei den mesomeren Kettenpolymeren vorliegen, kann aus Röntgenaufnahmen an Polyestern (16, 17) und Polyamiden (6) gefolgert werden.

Weitere Einzelheiten über die Kolloidstruktur der mesomeren Kettenpolymeren, insbesondere zur Frage, ob und in welchem Maße noch ungeordnete Bereiche vorliegen, sollen in einer folgenden Arbeit behandelt werden. Hier kam es nur darauf an, anzudeuten, daß einerseits die allen mesomeren Kettenpolymeren gemeinsame

chemische Konstitution zum Auftreten des gleichen zwischenmolekularen Bindungszustandes führt, der seinerseits die gleiche oder ähnliche Kolloidstruktur und damit das allen gemeinsame physikalische Verhalten bedingt, und daß sich andererseits alle Unterschiede der chemischen Konstitution, will sagen der Elektronenkonfiguration der mesomeren Gruppe, sich in einer entsprechenden Veränderung dieser Eigenschaften bemerkbar machen.

15. Die oben wiedergegebenen Vorstellungen



I II III

kurz „Wasserstoffbindung" nennt[8]), wobei er offenbar die Bezeichnung einer Grenzformel auf den tatsächlichen Bindungszustand überträgt. Dieser tatsächliche Bindungszustand kann unter Einführung des in der vorliegenden Arbeit gebrauchten Begriffs als eine zwischenmolekulare Mesomerie

Meta-Ionen-Beziehung ⟷ Wasserstoffbindung

beschrieben werden, wobei zu beachten ist, daß sowohl die Meta-Ionen-Beziehung als auch die Wasserstoffbindung ihrerseits mesomere Zustände darstellen und außerdem in gewisser Weise als hetero- bzw. homöopolare Hauptvalenzen anzusehen sind.

Die von Brill (3, 5, 6) mitgeteilten experimentellen Befunde dürften sich im wesentlichen allein aus der elektrostatischen Meta-Ionen-Beziehung ohne Zuhilfenahme der Wasserstoffbindung (im engeren Sinne) erklären lassen, wenn auch die Frage offen bleiben soll, ob zur möglichst richtigen Wiedergabe der wirklichen Elektronenverteilung die Annahme der homöopolaren Wasserstoffbindung (im engeren Sinne) notwendig ist.

In Anbetracht des gleichen Verhaltens aller mesomeren Kettenpolymeren, also auch solcher, bei denen infolge des Fehlens des Wasserstoffatoms eine Wasserstoffbindung unmöglich ist, muß auch in diesem speziellen Fall der Meta-Ionen-Beziehung die größere Bedeutung zuerkannt werden.

Die Erweiterung des Ausdrucks „Wasserstoffbindung" auf die zwischenmolekulare Mesomerie erscheint daher wenig glücklich, um so mehr, als sie geeignet ist, das Verständnis der mesomeren Kettenpolymeren aus ihrem gemeinsamen Aufbau heraus zu erschweren und künstliche Schranken aufzurichten zwischen den mesomeren Kettenpolymeren, bei denen die Mesomerie Meta-Ionen-Beziehung ⟷ Wasserstoffbindung noch zusätzlich möglich ist, und den übrigen mesomeren Kettenpolymeren, bei denen dies auf Grund ihres chemischen Baus unmöglich ist. Daß diese Schranke tatsächlich nicht besteht, liegt für jeden auf der Hand, der das Verhalten der mesomeren Kettenpolymeren aus eigener Erfahrung kennt. Daß das von Carothers (7) beschriebene und von Funcke (19) zur Diskussion gestellte Polyamid aus Piperazin und Sebazinsäure, bei dem eine Wasserstoffbindung ausscheidet, ein „nylonähnliches" Verhalten zeigt, kann deshalb nicht Wunder nehmen.

Es wäre daher besser, auch in den Fällen, bei denen die zwischenmolekulare Mesomerie

Meta-Ionen-Beziehung ⟷ Wasserstoffbindung

auf Grund der chemischen Formel möglich ist, von Meta-Ionen-Beziehungen zu sprechen, wobei — soweit das nötig ist — noch auf die zwischenmolekulare Mesomerie hingewiesen werden kann.

D. Schluß.

16. Die vorliegende Arbeit hat den Sinn, erneut zu zeigen, daß zum Verständnis des Verhaltens der faserbildenden synthetischen Hochpolymeren nicht nur die Beachtung des makromolekularen Baus, sondern auch die Berücksichtigung der übermolekularen, d. h. der Kolloidstruktur nötig ist. Die Kolloidstruktur kann aus der chemischen Struktur allein, d. h. nur aus der Form der Makromoleküle und der Reihenfolge der Verknüpfung der sie aufbauenden Atome nicht erklärt werden. Dazu bedarf es noch der Berücksichtigung des zwischenmolekularen Bindungszustandes.

Dieser kann jedoch zum großen Teil aus der chemischen Konstitution, d. h. der Anordnung

[8]) Über Wasserstoffbindung vgl. z. B. die betreffenden Abschnitte in der Buchliteratur (31, 24) sowie K. Kunz (26) und besonders H. Hoyer (23a).

und des Bindungszustandes der Atome im Molekül gefolgert werden. Deshalb weisen Stoffe ähnlicher chemischer Konstitution eine ähnliche Kolloidstruktur und — dadurch bedingt — ein ähnliches physikalisches Verhalten auf.

In einer folgenden Arbeit sollen daher die physikalischen Eigenschaften der faserbildenden synthetischen Hochpolymeren unter der Blickrichtung der chemischen Konstitution betrachtet werden.

Zusammenfassung.

1. Auf Grund der chemischen Konstitution, d. h. der Anordnung der Atome im Molekül und des innermolekularen Bindungszustandes, der faserbildenden vollsynthetischen Hochpolymeren ergibt sich eine Einteilung dieser Stoffe in

a) die polymeren Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate, sowie die polymeren Äther (z. B. Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyäthylenoxyd u. a. m.),

b) die „mesomeren Kettenpolymeren", bei denen mesomere Gruppen (wie Amid-, Ester-, Harnstoffgruppen u. a. m.) am Aufbau der Hauptkette beteiligt, d. h. in ihr als Kettenbestandteil enthalten sind.

Zur Bezeichnung des tatsächlich vorliegenden Zwischenzustandes dieser mesomeren Gruppen wird der Begriff „Meta-Zwitterion" vorgeschlagen.

2. Aus den chemischen Konstitutionsformeln, die in der neueren Formulierung auch die Ladungsverteilung abzulesen gestatten, wird unter Berücksichtigung sterischer Verhältnisse auf den zwischenmolekularen Bindungszustand geschlossen.

3. Bei den Polymeren der Gruppe a sind im wesentlichen ungerichtete Dispersionskräfte wirksam, es entsteht eine „Wattebauschstruktur" ohne ausgeprägte autonome Ordnung.

4. Bei den mesomeren Kettenpolymeren sind im wesentlichen gerichtete Dipolkräfte wirksam, es entsteht eine mizellare Struktur mit ausgeprägter autonomer Ordnung.

5. Für den zwischen den Meta-Zwitterionen der mesomeren Kettenpolymeren herrschenden Bindungszustand wird der Begriff „Meta-Ionen-Beziehung" geprägt. Es wird darauf hingewiesen, daß die allen gemeinsame Kolloidstruktur und damit die Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften der verschiedenen mesomeren Kettenpolymeren ihre Ursache in dem Vorliegen der allen gemeinsamen Meta-Ionen-Beziehung, also letzten Endes in der ähnlichen chemischen Konstitution hat.

6. Es wird vorgeschlagen, für den zwischenmolekularen Bindungszustand bei mesomeren Kettenpolymeren mit Wasserstoff am Stickstoff nicht die Bezeichnung „Wasserstoffbindung" anzuwenden. Auch hier sollte vielmehr die Meta-Ionen-Beziehung herausgestellt werden, nötigenfalls unter Hinweis auf die mögliche zwischenmolekulare Mesomerie

Meta-Ionen-Beziehung $\longleftrightarrow$ Wasserstoffbindung.

Hierdurch tritt die Zugehörigkeit dieser Stoffe zur Gruppe der mesomeren Kettenpolymeren deutlich hervor.

* * *

Wir danken der Phrix-Gesellschaft m. b. H., Hamburg, für das dieser Arbeit entgegengebrachte fördernde Interesse.

Schrifttum.

1. O. Bayer, DRP. 728981; Franz. P. 845917; Chem. Zbl. **1940** II, 1796.
2. A. V. Blom, Kunststoffe **30**, 97 (1940).
3. R. Brill, Naturwiss. **29**, 220 (1941).
4. R. Brill, Naturwiss. **29**, 337 (1941).
5. R. Brill, J. prakt. Chem. **161**, 49 (1942).
6. R. Brill, Z. physik. Chem., Abt. B **53**, 61 (1943).
7. W. H. Carothers, USAP. 2130948; Chem. Zbl. **1939** I, 3995.
8. W. H. Carothers und G. J. Berchet, J. Amer. chem. Soc. **52**, 5289 (1930).
9. W. H. Carothers und J. W. Hill, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1559 (1932).
10. W. H. Carothers und J. W. Hill, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1566 (1932).
11. W. H. Carothers und J. W. Hill, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1579 (1932).
12. W. H. Carothers und F. J. van Natta, J. Amer. chem. Soc. **52**, 314 (1930); vgl. auch USAP. 2210817; Chem. Zbl. **1941** I, 588.
13. B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge N. F., Heft 40 (Stuttgart 1938).
14. B. Eistert, Angew. Chem. **52**, 353 (1939).
15. H. Erbring, Kolloid-Z. **77**, 213 (1937).
16. C. S. Fuller, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **30**, 472 (1938).
17. C. S. Fuller und C. L. Erickson, J. Amer. chem. Soc. **59**, 344 (1937).
18. C. S. Fuller, W. O. Baker und N. R. Pape, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3275 (1940).
19. I. C. Funcke, Naturwiss. **29**, 517 (1941).
20. F. Günther, Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker **47**, 9 (1943).
21. W. E. Hanford, USAP. 2201172; Chem. Zbl. **1940** II, 2113.
22. H. Horn, Kunststoffe **30**, 53 (1940).
23. R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, 2. Auflage (Leipzig 1942).
23a. H. Hoyer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 97 (1943).
24. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Auflage (Leipzig 1941).
25. J. Kleine, Chemiker-Ztg. **66**, 247 (1942).
26. K. Kunz, Angew. Chem. **52**, 436 (1939).
27. R. Lepsius, Kunststoffe **33**, 4 (1943).

28. R. Lepsius, Kunststoffe **33**, 133 (1943).
29. Th. Lieser, Chemiker-Ztg. **67**, 198 (1943).
30. E. L. Martin, USAP. 2223916; Chem. Zbl. **1941** II, 556.
31. K. H. Meyer und H. Mark, Hochpolymere Chemie (Leipzig 1940).
32. Eugen Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie (Berlin 1940).
33. F. H. Müller, Angew. Chem. **53**, 425 (1940).
34. C. Nägeli, Ostwalds Klassiker Nr. 227.
35. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **96**, 123 (1941).
36. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **100**, 2 (1942).
37. W. Scheele, Kolloid-Z. **98**, 222 (1942).
38. J. Scheiber, Chemie und Technologie künstlicher Harze (Stuttgart 1943).
39. H. Stadlinger, Chemiker-Ztg. **67**, 171 (1943).
40. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Zellulose (Berlin 1932).
41. H. Staudinger und Fr. Reinecke, Kunstseide u. Zellwolle **21**, 280 (1939).
42. H. Staudinger, H. Schnell und H. Stock, Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker **47**, 1 (1943).
43. H. A. Stuart, Naturwiss. **31**, 123 (1943).
44. K. Ueberreiter, Kolloid-Z. **102**, 272 (1943).
45. Franz. P. 870259; Chem. Zbl. **1943** I, 910.

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Wien.

Molekulargewichte hochmolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen.

Von W. W. Lepeschkin (Wien). (Eingegangen am 11. August 1943)

1. Longitudinale Streuung, die nach ihrem Entdecker auch als Plotnikow-Effekt bezeichnet wird, besteht in einem Zerfließen des Lichts beim Durchgang durch einen Körper und seine Lösungen. Die Richtung der einzelnen Strahlen eines zylindrischen Lichtbündels wird durch Körpermoleküle so geändert, daß das Lichtbündel sich ausbreitet und kegelförmig wird. Diese Streuung ist bei der Anwendung ultraroter Strahlen für Kettenmoleküle besonders charakteristisch. Meine Versuche an Proteinen und Polystyrolen zeigten[1]), daß gewisse, von einigen Physikern ausgesprochene Bedenken über die Existenz einer besonderen Streuung erwähnter Art, die ihrer Meinung nach eine Tyndall-Streuung sein könnte, nicht berechtigt sind. Feste Polystyrole weisen keinen Tyndall-Effekt, weder im weißen Licht noch im Dunkelrot auf, zeigen aber eine bedeutende longitudinale Streuung im Dunkel- und Ultrarot. Auch zeigen die Lösungen von Polystyrolen und Proteinen, in welchen ein Tyndall-Effekt nur im weißen Licht, aber nicht im Dunkelrot, beobachtet wird, eine bedeutende longitudinale Streuung im Dunkel- und Ultrarot. Außerdem folgt aus meinen oben zitierten Untersuchungen, daß bei der Verwendung eines und desselben Lösungsmittels und bei gleicher Konzentration diese Streuung der Kubikwurzel aus dem Molekulargewicht der streuenden Substanz ungefähr proportional ist, während die Tyndall-Streuung im weißen Licht keine einfache Beziehung zum Molekulargewicht der streuenden Substanz hat. Über die differentielle Darstellung beider Streuungen hat neuerdings auch Plotnikow berichtet[2]). Eine Theorie der longitudinalen Streuung gab Neugebauer[3]), der auch erklärte, weshalb diese Streuung bei Kettenmolekülen besonders stark im Dunkel- und Ultrarot ist. Die erwähnte Abhängigkeit der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen vom Molekulargewicht gab die Möglichkeit, unbekannte Molekulargewichte hochmolekularer Substanzen zu bestimmen[4]).

2. Die in meinen früheren Arbeiten verwendete Apparatur für die Abschätzung der Streuungsstärke bei hochmolekularen Substanzen wurde insofern verbessert, als sie auch für die Streuungsmessung bei niedermolekularen Substanzen angewandt werden konnte. Die Photographie (vgl. Fig. 1) gibt über die allgemeine fertig zusammengestellte Apparatur eine Vorstellung. Ihre einzelnen Teile sind an eine optische Bank fest angeschraubt. Eine 5-Amp.-6-Volt-Mikroskopierlampe L von Reichert ist in eine Messinghülse lichtdicht eingeschlossen. Ihr Licht wird durch zwei Linsen (montiert in der Hülse und unsichtbar in Figur) auf die Öffnung (1,5 mm)

Fig. 1. Apparatur zum Photographieren der Streuung. Erklärung im Text.

[1]) W. W. Lepeschkin, Biochem. Z. **309**, 254 (1941); Physik. Z. **43**, 489 (1942).
[2]) Max Plotnikow, Z. wiss. Photogr. **41**, 137 (1942). Die wichtigste Literatur vgl. J. Plotnikow, Photogr. Korr. **79**, 40 (1943).
[3]) Th. Neugebauer, Physik. Z. **41**, 55 (1940) und auch Ann. Physik **42** (5. F.), 533 (1943).
[4]) W. W. Lepeschkin, Biochem. Z. **314**, 135 (1943).

einer Blende W fokussiert, nachdem es das Lichtfilter F (R.G. 5 Schott, Jena) passierte, das einen kleinen Teil dunkelrote und ultrarote Strahlen durchgehen ließ. l ist die Linse (Durchmesser 5 cm), die die Strahlen schwach konvergierend macht und auf die Öffnung (4 mm) einer in die Messingwand montierten Blende fallen läßt, um die sie einen Lichtkreis von einem Durchmesser 15 mm bilden. Die Strahlen gehen weiter durch drei Öffnungen der Blenden D (Durchmesser: 1,5 mm, 1 mm und 1,5 mm, im Abstande: 1 cm, 3,3 cm und 2,3 cm), so daß ein fast zylindrisches Bündel dunkel- und ultraroter Strahlen entsteht. K ist ein Kassettenhalter mit einer Kassette, die eine planparallele Küvette mit der zu untersuchenden Lösung enthält. Das von der Öffnung der letzten Blende kommende Strahlenbündel geht, im Abstande von 5 mm, durch die Öffnung (Durchmesser 3 mm) der vorderen Kassettenwand („Vorhang") und durch die Lösung hindurch, deren Schichtdicke immer 10 mm ist. Durch eine horizontale, streifenförmige Kupferblende (angeklebt am unteren Rande der Küvette) wird das Lichtbündel, das sie in einem Abstande von 1 bis 3 mm von ihrem oberen Rande trifft, abgehalten. Die von der Blende reflektierten Strahlen kehren zur Lichtquelle zurück, während die gestreuten Strahlen auf die hinter die Küvette gestellte photographische Platte (6×4,5 cm, Agfa, Infrarot, 800, Rapid) fallen, wo sie ein Streuungssegment bilden. Da die Breite des Lichtbündels an der Kupferblende 2 mm ist, so liegt das Zentrum des Streuungshalbkreises selbst, dessen Fläche, in Quadratmillimeter ausgedrückt, das Maß für die Streuungsstärke gibt, 2 bis 4 mm unter dem oberen Rande der Blende. Bezeichnen wir diesen Abstand des Zentrums mit a und die Breite des Streuungssegments am Blendenrande mit B, so ist die Fläche des Streuungshalbkreises $F = 0{,}5\,\pi \left(\frac{B^2}{4} + a^2\right)$. Da die Empfindlichkeit der Platten für ultrarote Strahlen mit der Zeit abnimmt, wurden die Vergleichsaufnahmen gewöhnlich an demselben Tage gemacht und die Platten in demselben Bade entwickelt.

3. Die Schwärzung an der Grenze der Streuungssegmente klingt am Negativ nur allmählich auf. Deshalb wurde die Schwärzung, die der einer entwickelten und schwach verschleierten Platte gleich war, als eine Grenzschwärzung betrachtet. Die beiden Schwärzungen wurden in dem folgenden Apparat verglichen.

Ein Horizontalmikroskop trug im Fokus seines Objektivs (schwache Vergrößerung) eine schwarze metallische Platte, die einen 0,2 mm breiten, horizontalen Schlitz hatte und mit dem Stativ des Mikroskops festgebunden war, so daß sie gemeinsam mit dem Tubus desselben in einer Vertikalebene bewegt werden konnte. Die Platte hatte einen Zeiger, der bis zu einem in Millimeter geteilten vertikalen Glasmaßstab reichte und die Höhe des Schlitzes angab. Der Schlitz war durch einen 0,5 mm breiten schwarzen Papierstreifen in zwei Hälften so geteilt, daß beide Hälften im Mikroskop gleichzeitig sichtbar waren. Hinter einer Hälfte war ein Stückchen einer entwickelten und schwach verschleierten Platte angeklebt, so daß diese Hälfte etwas dunkler als die andere aussah. Das Negativ des abzumessenden Streuungshalbkreises wurde so hinter dem Schlitz befestigt, daß sein der Kupferblende entsprechender Rand vertikal war und sich hinter dem Papierstreifen des Schlitzes befand. Das Mikroskop wurde gehoben und gesenkt, bis die Schwärzung am jetzt oberen Rande des Streuungshalbkreises in beiden Hälften des Schlitzes gleich wurde. Die Höhe des Zeigers wurde notiert und das Mikroskop wieder bewegt bis der andere Rand des Streuungshalbkreises hinter den Schlitz kam und die Schwärzung in beiden Hälften des Schlitzes gleich wurde. Der Höhenunterschied des Zeigers gab die Breite des Streuungssegments an, d. h. B (vergleiche 2). Die Teilungen des Maßstabes wurden durch ein anderes Horizontalmikroskop betrachtet, das mit einem Mikrometerokular versehen war. Auf diese Weise konnte die Höhe des Zeigers und Schlitzes, und also auch die Breite B des Streuungssegments (als Mittel aus einigen Messungen) bis zu einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1 mm berechnet werden.

4. Gleichzeitig mit der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen wurde auch der Tyndall-Effekt der Lösung für weiße und dunkelrote Strahlen (Lichtfilter R. G. 5) gemessen, wobei dieser Effekt mit dem einer Kolophonium-Suspension verglichen wurde. Der dazu dienende Apparat, der zwischen die Linse l (Fig. 1) und Blenden D eingesetzt wurde, ist in meinen früheren Arbeiten ausführlich beschrieben. Die Konzentration des Kolophoniums in der Suspension (in Prozent), die den gleichen Tyndall-Effekt hatte wie die Lösung, ergab das Maß für den Tyndall-Effekt der Lösung.

Sowohl die Aufnahme der Streuung als auch die Abschätzung des Tyndall-Effekts fanden in einem vollkommen dunklen Raum statt.

5. In dieser Arbeit wurde die longitudinale Streuung in Eialbuminlösungen mit der in den Lösungen gleicher Konzentration von Hämozyanin von *Helix pomatia* verglichen. Das verwendete Albumin war Albumen ovi siccum Merck. Es wurde in destilliertem Wasser gelöst und mehrere Male durch einen und denselben Filter filtriert, bis die Lösung vollkommen klar wurde

und im Dunkelrot (Lichtfilter R. G. 5) keinen Tyndall-Effekt zeigte. Da die Lösung Spuren von Globulin enthielt, wurden in ihr 3 Proz. NaCl gelöst und ihr p_H auf 4,78 (IEP) gestellt. Die Konzentration des Proteins in der Lösung wurde durch Trocknen bei 100° C, Extraktion mit Wasser und Trocknen bei 110° bestimmt. Vor der Bestimmung der Streuung wurde die Lösung passend mit 3 proz. NaCl-Lösung verdünnt und durch den Filter 575 (Schleicher, Selecta) direkt in die Küvette filtriert.

Hämozyanin von *Helix pomatia* wurde in natürlicher Lösung gebraucht, um seine Aggregation bei der Kristallisation zu vermeiden (vgl. Lepeschkin 1941). Das Blut der Schnecke, das beinahe nur dieses Protein enthält, wurde nach dem Auflösen von 3 proz. NaCl in demselben zentrifugiert und durch den Filter 575 und den Glasfilter (Schott, Jena, 5494) filtriert. Die erhaltene Hämozyaninlösung wurde nochmals, unter der Anwendung einer hohen Tourenzahl (7000 bis 8000 Touren in einer Minute), zentrifugiert, wonach sie eine blaue Fluoreszenz, aber keine Opaleszenz und keinen Tyndall-Effekt im Dunkelrot zeigte. Das p_H der Lösung war 7,5 und ihr Proteingehalt (bestimmt wie bei Albuminlösungen) 2 g in 100 ccm.

Da sowohl die Lösung des Eialbumins als auch die des Hämozyanins keinen Tyndall-Effekt im Dunkelrot und also auch im Ultrarot zeigten, so war die Streuung der durch den Filter R. G. 5 filtrierten Strahlen in beiden Lösungen eine reine longitudinale Streuung. Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei dem verwendeten Abstand des Lichtbündels an der Streifenblende der Küvette vom oberen Rande dieser Blende ($a = 2{,}5$ mm) die Messung der Streuung in dem Falle, wenn die Küvette mit destilliertem Wasser gefüllt war, $B = 0$ ergab.

6. Bei der Bestimmung der longitudinalen Streuung muß noch die Absorption der Strahlen, für die die verwendeten photographischen Platten empfindlich sind, durch die Lösungen berücksichtigt werden. Diese Absorption wurde auf photographischem Wege ermittelt. Die Platten wurden mit schwachem Licht, das durch den Lichtfilter R.G. 5 durchging, beleuchtet. Eine Hälfte der Platte wurde hinter die zu untersuchende Lösung gestellt, so daß das Licht vorher durch diese Lösung filtriert wurde, während die andere Hälfte der Platte durch das Licht direkt beleuchtet wurde. Nach der Entwicklung der Platte wurde der Unterschied zwischen den Schwärzungen beider Hälften mittels eines Zeiss-Photometer gemessen und auf diesem Wege die Absorption der Strahlen bestimmt, wobei beachtet wurde, daß die Lichtreflexion von den Küvettenwänden 4 Proz. betrug. Für die verwendeten Lösungen (2 g Protein in 100 ccm) und ihre Schichtdicke von 10 mm war die Absorption im Falle des Eialbumins 4 Proz. und bei Hämozyanin 51 Proz. des einfallenden Lichts.

Das Resultat der Streuungsmessung bei der Expositionszeit 300 Sek., $a = 2{,}5$, Schichtdicke 10 mm und der Konzentration der Lösungen 2 g Protein in 100 ccm der Lösung, war das folgende:

Albumin: $B = 6{,}8$ und $F = 28$, oder nach der Berücksichtigung der Absorption $F_1 = 29$.

Hämozyanin: $B = 13{,}5$ und $F = 81$, oder nach der Absorptionskorrektur $F_2 = 165$.

Das Molekulargewicht des Hämozyanins M_2 ergibt sich aus der Gleichung $165/29 = \sqrt[3]{M_2/M_1}$, wo M_1 das Molekulargewicht des Albumins ist (34000). Wir haben also: $M_2 =$ ca. 5900000. Nach früheren Untersuchungen von The Svedberg ist das Molekulargewicht des Hämozyanins von *Helix pomatia* 5080000. Nach neuen Versuchen von Polson[5]) ist dieses Molekulargewicht gleich 6600000 bis 6700000. Freilich nimmt Polson an, daß das Molekulargewicht des Eialbumins 40000 ist. Wenn wir diesen Wert bei unseren Berechnungen annehmen, so ist das Molekulargewicht des Hämozyanins ca. 7000000.

7. Es gibt eine Möglichkeit, das Molekulargewicht einer hochmolekularen Substanz auch in dem Falle zu bestimmen, wenn ihre Lösung außer der longitudinalen Streuung noch einen Tyndall-Effekt im Dunkelrot zeigt, obwohl die dabei erhaltenen Resultate nicht so genau sind als in dem Falle einer optisch leeren Lösung, weil eine Bestimmung der Konzentration der Kolophoniumsuspension, die den gleichen Tyndall-Effekt wie die zu untersuchende Lösung im Dunkelrot hat, nur mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,0002 proz. Kolophonium in der Vergleichssuspension gemacht werden kann. In einem Versuch wurde die Hämozyaninlösung keinem Zentrifugieren mit hoher Tourenzahl unterworfen und zeigte einen Tyndall-Effekt im Dunkelrot. Das Molekulargewicht des Hämozyanins wurde folgendermaßen bestimmt:

Bei der Expositionszeit von 300 Sek., $a = 2{,}5$, Schichtdicke 10 mm und der Konzentration des Hämozyanins und Albumins 2 g in 100 ccm war die Streuung bei Albumin $B = 6$ und $F = 24$, oder nach der Absorptionskorrektur $F_1 = 25$, bei Hämozyanin $B = 24$ und $F = 234$, oder nach der Absorptionskorrektur $F_2 = 477$.

Der Tyndall-Effekt der Hämozyaninlösung (im Dunkelrot) war dem einer Kolophoniumsuspension gleich, die 0,0032 g Kolophonium in 100 ccm enthielt. Diese Suspension ergab den

[5]) A. Polson, Kolloid-Z. 87, 149 (1939).

Streuungshalbkreis (bestimmt im oben beschriebenen Apparat): $B = 29$ und $F = 338$. Somit war die reine longitudinale Streuung in der Hämozyaninlösung: 477—338 = 139. Das Molekulargewicht des Hämozyanins ergibt sich aus der Gleichung: $139/25 = \sqrt[3]{\frac{M_2}{M_1}}$. Wir haben also M_2 = ca. 5600000. In anderen Versuchen, wo der Tyndall-Effekt verschieden war, wurden die folgenden Werte für das Molekulargewicht des Hämozyanins erhalten: 7000000, 5300000, 4200000 und 6800000. Wurde das p_H der Hämozyaninlösung auf 8,6 gestellt, so wurde nach derselben Methode das Molekulargewicht des Proteins zu ca. 900000 bestimmt. Die von Polson erhaltene Größe war 813000.

Zusammenfassung.

Nach der Beschreibung einer verbesserten Apparatur für die Erzeugung und Messung der longitudinalen Streuung (Plotnikow-Effekt) ultraroter Strahlen wurde diese Messung zur Bestimmung des Molekulargewichts des Hämozyanins von *Helix pomatia* verwendet. Der erhaltene Wert dieses Molekulargewichts stimmt mit den früher von anderen Forschern angegebenen Werten überein.

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Wien.

Hochmolekulare Polymerisation niedermolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen.

Von W. W. Lepeschkin (Wien). (Eingegangen am 13. August 1943)

1. Unter der Polymerisation wird hier eine chemische Reaktion zwischen den Molekülen einer Substanz verstanden, die zur Bildung einer neuen chemischen Substanz führt, deren Molekulargewicht das Mehrfache des ursprünglichen Molekulargewichts beträgt, und in den meisten Fällen dürfen alle Atome im Molekül des Polymerisats durch Hauptvalenzkräfte verbunden sein. In derselben Weise müssen wir uns auch die Polymerisation des Eialbumins vorstellen, die unter der Einwirkung der Wärme und des Lichts eintritt[1]). Diese Polymerisation ist reversibel und geht nach der Herstellung der ursprünglichen Temperatur und Beleuchtung allmählich zurück. Eine analoge Erscheinung kann ebenfalls bei niedermolekularen Substanzen beobachtet und mittels der longitudinalen Streuung (Plotnikow-Effekt) ultraroter Strahlen kontrolliert werden.

2. Die Apparatur zur Erzeugung und Messung der genannten Streuung und ihre Verbesserungen bei der Anwendung der Methode an niedermolekulare Substanzen wurden in meinen früheren Arbeiten beschrieben[2]). Bei der Untersuchung der Polymerisation war es notwendig, die photographische Aufnahme der Streuung beim Erwärmen durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurde in die Küvette, die die zu untersuchende Lösung enthielt, eine doppel-U-förmige Glasröhre von oben so eingeführt, daß die Küvettenmitte in der Nähe der horizontalen Streifenblende frei war. Durch diese Röhre wurde heißes Wasser von einer bestimmten Temperatur fortwährend geleitet, die durch einen hinter der vorderen Kassenwand in die Küvette eingeführten Thermometer gemessen wurde. Die Flüssigkeit in der Küvette wurde mit Kupferdraht gerührt.

3. Eine der am längsten bekannten Polymerisationen ist die des Formaldehyds. In Formalin haben Blair und Ledbury[3]) hochmolekulare Polymerisate gefunden. Es war zu erwarten, daß diese Polymerisation auch nach der Methode der longitudinalen Streuung festgestellt werden kann. Das in den Versuchen verwendete Formalin war Formaldehyd solutus, Merck, 38 Vol. proz. Im weißen Licht zeigte dieses Formalin einen sehr schwachen Tyndall-Effekt, der dem in einer 0,00002proz. Kolophonium-Suspension gleich war, also ca. 30mal schwächer als der Tyndall-Effekt einer 10 proz. Albuminlösung. Im Dunkelrot (Lichtfilter R. G. 5, Schott, Jena) war kein Tyndall-Effekt merklich. Bei der Expositionszeit von 180 Sek., $a = 2$ (vergleiche meine oben zitierten Arbeiten), 10 mm Schichtdicke der Flüssigkeit und nach der Subtraktion der Wasser — Blenden — Küvetten-Streuung ergab sich die Fläche des Streuungshalbkreises für ultrarote Strahlen (Filter R.G. 5) in dem Formalin $F_1 = 172$ qmm, während eine optisch leere 12 proz. Eialbuminlösung (vergleiche die Vorbereitung in den zitierten Arbeiten) unter gleichen Bedingungen $F_2 = 55$ qmm ergab. Durch eine Extrapolation nach der Konzentrationskurve des Albumins[4]) läßt sich die Streuung in seiner 38 Vol. proz. Lösung zu 100 qmm berechnen. Es ist also anzunehmen, daß in Formalin

[1]) W. W. Lepeschkin, Biochem. Z. **314**, 159 (1942).

[2]) W. W. Lepeschkin, Biochem. Z. **309**, 254 (1941), Kolloid-Z. **105**, 141 (1943).

[3]) Blair und W. Ledbury, J. chem. Soc. **127**, 26 (1925).

[4]) Vgl. W. W. Lepeschkin, Biochem. Z. **309**, 254 (1914).

Moleküle vorhanden sind, deren mittleres Gewicht größer ist als das Molekulargewicht des Albumins. Wird das Formalin mit Wasser verdünnt (1 Vol. Formalin + 2 Vol. Wasser), so war die Streuung $F_3 = 23$, so daß anzunehmen ist, daß bei der Verdünnung mit Wasser die Polymerisation zum Teil zurückgeht.

4. Eine sehr interessante Polymerisation wurde neuerdings von Scheibe[5] an Pseudoisozyanin beobachtet. Professor Scheibe war so freundlich, mir diese merkwürdige Substanz zuzusenden, wofür ich ihm meinen herzlichen Dank aussprechen möchte. Nach den Angaben von Scheibe und Mitarbeitern[5]) löst sich Pseudoisozyanin in Alkohol in monomolekularer Form, also ohne eine Polymerisation zu zeigen. In Wasser soll aber eine starke reversible Polymerisation eintreten, die in sehr verdünnten Lösungen zurückgeht. In konzentrierten Lösungen ist die Polymerisation so stark, daß die Lösungen dieses Farbstoffs zu einer Gallerte erstarren. Wird aber die Gallerte bis 60—70° erhitzt, so verflüssigt sie sich, wobei, wie in Alkohol, die monomolekulare Form gebildet und eine Veränderung des Absorptionsspektrums beobachtet wird. Scheibe nahm an, daß die flachen Moleküle des Pseudoisozyanins bei der Polymerisation sich wie Teller aneinanderlegen und fadenförmige Moleküle des Polymerisats bilden, indem ursprüngliche Moleküle sich durch Nebenvalenzkräfte verbinden. Die in dieser Weise entstehenden sehr langen Moleküle verflechten sich zu einer Netzstruktur, so daß die Lösung zu einer Gallerte erstarrt.

Die mir von Prof. Scheibe zugesandte rot gefärbte Lösung von Pseudoisozyanin enthielt 1,014 g dieser Substanz in 100 ccm und war gallertartig. Die Gallerte zeigte einen Tyndall-Effekt nicht nur im weißen Licht, sondern auch im Dunkelrot (Lichtfilter R. G. 5, Schott, Jena). Sie wurde bei 70° geschmolzen und durch den Filter 575 (Schleicher & Schüll) heiß filtriert, wonach sie den Tyndall-Effekt nur im weißen Licht zeigte, so daß alle den Tyndall-Effekt im Dunkelrot erzeugenden Teilchen ($> 0{,}3\,\mu$)[6]), durch die Filtration entfernt wurden. Um den Tyndall-Effekt im weißen Licht in diesem Fall zu messen, wurde Kolophonium in einer Neutralrotlösung suspendiert, die dieselbe Farbe wie die Pseudoisozyanin-Gallerte hatte. Bei 20° C entsprach der Tyndall-Effekt derselben dem einer Suspension, die 0,014 Proz. Kolophonium enthielt, und war also wenigstens 20mal stärker als in einer Albuminlösung gleicher Konzentration. Nun wurde die Gallerte in der Küvette bis 70° C erhitzt. Die flüssig gewordene Lösung zeigte jetzt im weißen Licht einen Tyndall-Effekt, der dem einer 0,001 proz. Kolophonium-Suspension gleich war. Nach der Abkühlung verstärkte sich aber der Tyndall-Effekt wieder. Diese Veränderung des Tyndall-Effekts kann, in Übereinstimmung mit Scheibe, nur durch einen Zerfall der Moleküle (oder der Molekularaggregate!) des Pseudoisozyanins bei der Erhitzung seiner Lösungen und ihre Bildung bei der Abkühlung erklärt werden.

Prof. Plotnikow[7]) hat in seinen Briefen an mich und in seinen Gastvorträgen in Berlin, München und Budapest die Meinung ausgesprochen, daß die Tellerfadenstruktur des Pseudoisozyanins eine longitudinale Streuung ergeben muß. Deshalb habe ich es auch zur Bestimmung der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen verwendet. Die wässerige Lösung des Pseudoisozyanins wurde verdampft und der Rest in Alkohol gelöst. Die erhaltene $^1/_2$proz. Lösung zeigte keinen Tyndall-Effekt weder im weißen noch dunkelrotem (Filter R.G. 5) Licht. Die longitudinale Streuung ultraroter Strahlen in dieser Lösung (derselbe Lichtfilter) war, bei Expositionszeit 180 Sek., Schichtdicke 10 mm und $a = 2$: $B = 6{,}5$ mm und F = 23 qmm. Da der für die Lösung des Pseudoisozyanins verwendete Alkohol (96 Proz.) die Streuung $B = 5{,}5$ mm und $F = 18$ qmm zeigte (hier ist auch die Streuung der Blendenränder und der Küvettenwand mit inbegriffen), so war die reine longitudinale Streuung des Pseudoisozyanins $F = 5$ qmm. Es ist also anzunehmen, daß die gefundene schwache Streuung durch die monomolekulare Form des Farbstoffs erzeugt wird. Die gleichzeitig mit den eben beschriebenen Versuchen bei 20° untersuchte longitudinale Streuung ultraroter Strahlen in einer 1 proz. Lösung des Pseudoisozyanins in destilliertem Wasser, die gallertartig war, betrug $B = 18$ mm und $F = 133$ qmm. Da die Wasserstreuung (inklusiv Blenden—Küvetten—Streuung) $B = 2{,}5$ mm und $F = 8{,}5$ qmm war, so betrug die reine longitudinale Streuung in der untersuchten Pseudoisozyaninlösung $F = 124{,}5$ qmm. Diese Streuung war also wenigstens 25mal stärker als in der gleichkonzentrierten alkoholischen Lösung dieses Farbstoffes. Nun wurde die gallertartige Lösung während der Aufnahme der Streuung in der Küvette bis 63° erhitzt, wobei sich die Gallerte verflüssigte. Die Gesamtstreuung war diesmal $B = 17$ mm und $F = 118$ qmm und die reine

[5]) G. Scheibe, Ber. physik.-med. Ges. Würzburg, N. F. **63**, 15 (1939); H. Ecker, Kolloid-Z. **92**, 35 (1940); F. Katheder, Kolloid-Z. **92**, 299 (1940); G. Scheibe, R. Müller und R. Schiffmann, Z. physik. Chem. Abt. B **49**, 324 (1941); T. Skerlak, Kolloid-Z. **95**, 265 (1941) und da zitierte Literatur.

[6]) Max Plotnikow, Z. wiss. Photogr. **41**, 149 (1942).

[7]) I. Plotnikow, Photogr. Korresp. **79**, 40 (1943).

longitudinale Streuung: 118—8,5 = 109,5 qmm. Wurde die Lösung bis 68° erhitzt, so war die Gesamtstreuung: $B = 14$ mm und $F = 82{,}7$, und die reine longitudinale Streuung: $F = 74{,}2$. Diese war also fast doppelt kleiner als bei 20°, ein Zerfall zur monomolekularen Form fand aber noch nicht statt. Da alle Polymerisate des Pseudoisozyanins als homologe Substanzen betrachtet werden können, so können wir in unserem Falle die Proportionalität zwischen der longitudinalen Streuung und der Kubikwurzel aus dem Molekurlargewicht annehmen und schließen, daß das durchschnittliche Molekulargewicht des Pseudoisozyanins beim Erwärmen von 20 bis 68° sich ungefähr 8mal verkleinert. Leider konnte eine photographische Aufnahme der Streuung bei noch höheren Temperaturen nicht gemacht werden. In Zusammenhang mit der früher erwähnten starken Verkleinerung des Tyndall-Effekts im weißen Licht beim Erwärmen, könnten wir annehmen, daß bei niedrigen Temperaturen Pseudoisozyanin nicht nur eine Polymerisation, sondern auch zugleich eine Aggregation der polymerisierten Moleküle in wässerigen Lösungen zeigt. Die Bestimmung der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen bei 40 bis 50° und bei 20° (also in einer Gallerte) ergab keinen Unterschied in der Streuung, so daß anzunehmen ist, daß, wie bei Gelatine, auch in unserem Fall bei der Erstarrung zu einer Gallerte nicht eine Längenvergrößerung der Moleküle, sondern die der Molekularaggregate stattfindet.

5. Die Methode der longitudinalen Streuung gestattete eine Polymerisation bei Dioxybenzolen festzustellen. Wurden Hydrochinon und Resorzin (reinste umkristallisierte Präparate) in Wasser, Alkohol und Äther gelöst, so zeigten die erhaltenen Lösungen ungleiche longitudinale Streuungen ultraroter Strahlen, obwohl die Konzentration der Lösungen gleich war. Von den erhaltenen Gesamtstreuungen wurde die Streuung abgezogen, die die Lösungsmittel (inklusiv Blenden—Küvetten—Streuung) allein zeigten. Bei der Konzentration 8,5 g in 100 ccm der Lösung wurden die folgenden Streuungen beobachtet (Expositionszeit 180 Sek., $a = 2$, Schichtdicke 10 mm, Lichtfilter R. G. 5):

Hydrochinon:

In Wasser $B = 9{,}5$ und $F = 41$. Wasserstreuung $F = 10$; reine long. Str. $F = 31$ qmm.
In Alkohol $B = 16{,}5$ und $F = 111$. Alkoholstreuung $F = 6$; reine long. Str. $F = 105$ qmm.
In Äther $B = 18$ und $F = 132$. Ätherstreuung $F = 7$; reine long. Streuung $F = 125$.

Resorzin:

In Wasser $F = 15$ und $F = 93$. Reine Streuung $F = 83$.
In Alkohol $B = 8$ und $F = 31$. Reine Streuung $F = 25$.
In Äther $B = 10{,}5$ und $F = 49$. Reine Streuung $F = 42$.

Obwohl in meiner früheren Arbeit[8]) an Polystyrolen gezeigt wurde, daß die longitudinale Streuung mit der Zunahme des Brechungsindex des Lösungsmittels abnimmt, ist der Unterschied zwischen den Brechungsexponenten von Wasser, Alkohol und Äther nur klein. Außerdem vergrößert sich die Streuung bei Hydrochinon mit der Zunahme des Brechungsexponenten, während bei Resorzin Unregelmäßigkeiten auftreten. Die Unterschiede in Streuung können nur mit der Annahme erklärt werden, daß Hydrochinon in Alkohol und besonders stark in Äther polymerisiert ist, während Resorzin besonders stark in Wasser polymerisiert ist. In Übereinstimmung mit dieser Annahme sind auch die Resultate der Untersuchung des Tyndall-Effektes. Im Dunkelrot zeigen die Lösungen der Dioxybenzole keinen Tyndall-Effekt. Im weißen Licht zeigt aber die Lösung des Hydrochinons in Alkohol und besonders die in Äther einen schwachen Tyndall-Effekt, während seine Lösung in Wasser optisch leer ist. Im Gegenteil zeigt die Lösung des Resorzins in Wasser einen schwachen Tyndall-Effekt, während in seinen Lösungen in Alkohol und Äther kein Tyndall-Effekt sichtbar ist. Wurde die Lösung des Resorzins in Wasser bei der photographischen Aufnahme der Streuung bis 68° erhitzt, so verminderte sich die Streuung stark und verschwand bei noch höheren Temperaturen vollkommen. So war sie z. B. in seiner 10proz. Lösung bei 20° $F = 66$, bei 68° $F = 42$ und bei 70° $F = 0$. Wir dürfen also annehmen, daß in wässerigen Lösungen das Resorzin stark polymerisiert ist, daß aber das Polymerisat beim Erwärmen sich wieder in die monomolekulare Form verwandelt. Hydrochinon ist dagegen in Alkohol und besonders stark in Äther polymerisiert.

6. Ein Gemisch von 1 Mol. Pyridin und 3 Mol Wasser siedet bekanntlich bei konstanter Temperatur (92°) und wird als eine chemische Verbindung beider Substanzen betrachtet[9]). Diese Verbindung ist, nach der longitudinalen Streuung zu urteilen, polymerisiert. In Quarz destilliertes Wasser und Pyridin zeigen, im Ultrarot, eine so schwache longitudinale Streuung, daß sie nicht gemessen werden kann. Das oben erwähnte Gemisch zeigte dagegen (bei Expositionszeit 180 Sek., $a = 2$, Schichtdicke 10 mm, Filter R.G. 5) $F = 78$ qmm, obwohl es keinen Tyndall-Effekt im Dunkelrot zeigte.

[8]) W. Lepeschkin, Physik. Z. **43**, 489 (1942).
[9]) H. Fehling, Handw. Ch. **5**, 924 (1890).

Zusammenfassung.

Die longitudinale Streuung (Plotnikow-Effekt) ultraroter Strahlen, die vor allem vom Molekulargewicht der streuenden Substanz abhängig ist, gestattet uns die Polymerisation niedermolekularer Substanzen zu untersuchen. Als Beispiele wurde die Polymerisation des Formaldehyds, Pseudoisozyanins, Resorzins, Hydrochinons und des Gemisches von Wasser und Pyridin verfolgt. In den ersteren zwei Fällen verwandeln sich niedermolekulare Substanzen bei der Polymerisation in hochmolekulare. Beim Erwärmen geht die Polymerisation bei Pseudoisozyanin und Resorzin zurück. Alkoholische Lösungen des ersteren sind monomolekular. Beim Formaldehyd geht die Polymerisation bei der Verdünnung der Lösung zurück.

Beiträge zur Aufklärung von Färbevorgängen.

Von Robert Haller (Riehen, Schweiz). (Eingegangen am 3. Juli 1943)

Die Arbeiten der letzten 40 Jahre haben manche der früher so mysteriösen Vorgänge zwischen Farbstoff und Substrat aufgeklärt. Wir wissen heute mit aller Sicherheit, daß vor allem die Färbung der vegetabilischen Gespinstfaser auf rein physikalischen Vorgängen beruht und daß die Zellulose, unter den Bedingungen, welche für die praktische Färberei maßgebend sind, mit den Farbstoffen keinerlei chemische Verbindung eingeht. Der letzte Stein zum Gebäude dieser Erkenntnis war die Entdeckung der physikalischen Kondensation[1]), mit deren Hilfe es in sehr vielen Fällen gelang, eine normale Färbung unter Einflüssen rein physikalischer Art in die Komponenten zu trennen, von welchen weder der Farbstoff noch das Substrat irgendwie nachweisbar in seinen ursprünglichen chemischen und physikalischen Eigenschaften verändert war.

Bei den animalischen Gespinstfasern wurde unter Anwendung der gekennzeichneten Methode erkannt, daß insbesondere die sauren Färbungen, dann die Färbungen mit der Gruppe der Neolanfarbstoffe in anderer Weise als durch bloße Adsorption zustande gekommen waren und daß man berechtigt war, für diese Fälle eine chemische Verbindung von Farbstoff und Substrat anzunehmen.

In neuester Zeit scheint ein neuartiger Zweig der Färberei den Theoretikern neue Probleme zu stellen, es ist die Färbung von Oxydschichten auf Aluminiummetall, welche als Schutzüberzüge auf Aluminium- bzw. Aluminiumlegierungen heute große Bedeutung erlangt haben. Vorzugsweise werden diese Schutzüberzüge heute durch anodische Oxydation von blanken Aluminiumwerkstücken erzeugt, welche auf den blanken Oberflächen eine feine Aluminiumoxydschicht bilden. Diese Schicht haftet auf der Unterlage absolut fest, und ein Abblättern tritt unter normalen Bedingungen nicht ein.

Diese Oxydschicht hat nun die überraschende Eigenschaft, sich leicht und echt zu färben, und zwar in Farbstoffen der verschiedensten Farbstoffgruppen. Man verwendet heute zu diesem Zweck nicht allein Beizenfarbstoffe, wie Alizarin, sondern auch saure Farbstoffe, Neolanfarbstoffe, Chromechtfarbstoffe, Tuchechtfarbstoffe, merkwürdigerweise auch substantive Baumwollfarbstoffe als Angehörige heterogenster Farbstoffgruppen. Daß die verschiedensten Farbstoffgruppen zum Färben geeignet sind, und nicht nur die eine oder andere bevorzugt wird, ist zweifellos auffallend, da das Aluminiumoxyd der Schutzschicht, das allein gefärbt wird, chemisch doch vielleicht nicht ganz als indifferent anzusehen ist. Diese Ansicht findet eine Stütze darin, daß eine solche Schutzschicht auf Aluminiumblech sich sehr gut und rasch in einer alkoholischen Lösung von Alizarin krist. intensiv rot färbt, aber in gleicher Weise auch in Alizarin S, dem Na-Salz der Alizarinmonosulfosäure in wässeriger Lösung. Hier ist die Bildung einer chemischen Verbindung von Farbstoff und Oxydschicht unzweifelhaft und durch die Bildung des roten Aluminiumalizarates zur Genüge bekräftigt. Dagegen ist die Möglichkeit der Färbung in substantiven Farbstoffen im vorliegenden Falle mehr als problematisch und kann durch chemische Affinität nicht wohl abgeklärt werden.

Untersucht man nun die Oberflächen solcher geätzter Aluminiummaterialien, so findet man dieselben mit Hilfe des Mikroskops und unter Anwendung eines Vertikalilluminators feinkörnig, und zwar ist die Körnung abhängig von den jeweiligen Bedingungen, unter denen die anodische Oxydation vorgenommen wird[2]).

Zunächst ist es nach den bisherigen Erfahrungen überraschend, daß man derartig anoxydiertes Aluminium in Alizarin allein lebhaft rot färben kann, wenn man eine alkoholische Lösung von Alizarin (Dioxyanthrachinon) verwendet. In dieser Lösung färbt sich die Oberfläche des Aluminiums bald lebhaft rot und die Färbung ist durchaus echt. Die mikroskopische Untersuchung

[1]) Vgl. Melliands Textilber. **1925**, 669; Helv. chim. Acta **17**, 761; Okany-Schwarz, Dissertation (Zürich 1934).

[2]) Vgl. metallische und oxydische Schutzüberzüge auf Aluminium und Aluminiumbezüge von Eng. Werner (München 1922).

des Metalles ergibt, was zu erwarten war, daß die Färbung sich ausschließlich auf die oberflächliche Oxydationsschicht beschränkt. Man erhält dieselbe Färbung durch Verwendung einer wässerigen Lösung von Dioxyanthrachinon-sulfonsaures Natron, dem Alizarin S des Handels.

Wenn man sich daran erinnert, daß die einzige Möglichkeit der Bildung von Alizarat durch Kombination mit Aluminiumoxyd und Alizarin darin besteht, daß man die Tonerde in Form ihres Hydrosols anwendet[3]), so ist die Bildung von Alizarat im vorliegenden Fall recht befremdend. Allerdings vollzieht sich die Alizaratbildung in einem Fall mit Alizarin in alkoholischem Medium, im andern Fall mit dem Alizarin S, aber in wässerigem Medium.

Da die Alizaratbildung sich naturgemäß auf die Oxydschicht beschränkt, ist zu erwarten, daß einerseits Aluminiumoxyd für sich allein mit denselben Alizarinlösungen ebenso die Alizarate bilden sollte. In der Tat erhält man mit dem für die Chromatographie vielfach verwendeten Aluminiumoxyd puriss. (Merck), sowohl mit der wässerigen Lösung von dioxyanthrachinonsulfosaurem Natron als auch mit einer alkoholischen Lösung von Dioxyanthrachinon (Alizarin V 1), sofort die Bildung des roten Aluminiumalizarates. Da nun aber diese Aluminiumoxyde stets Spuren von Aluminaten enthalten, besteht die Möglichkeit, daß diese Verunreinigung bei der Alizaratbildung eine Art Vermittlerrolle spielt, was um so wahrscheinlicher erscheint, als eine schwach mit Schwefelsäure angesäuerte Suspension des genannten Aluminiumoxyds mit dem Na-Salz der Dioxyanthrachinonmonosulfosäure keine Spur einer Alizaratbildung zeigt.

Da die anodische Oxydation von Aluminiummetall bei den meisten diesem Zweck dienenden Verfahren in saurem Medium geschieht, ist nach dem obenstehenden die glatte Bildung von Alizarat durchaus problematisch.

Zum Abschluß der Versuche mit Aluminiumoxyd soll darauf hingewiesen werden, daß die Färbung mit Alizarin auf diesem Substrat sehr ähnlich verläuft wie die Färbung auf der animalischen Faser. Das Rot ist lebhaft, ohne Anwesenheit des bei der vegetabilischen Faserfärbung unentbehrlichen Kalziums, ebenso ohne ein Dämpfen.

Wenn nun auch die Alizaratbildung auf dem oxydierten Aluminium auf rein chemischen Vorgängen beruht, so können wir doch beispielsweise die leichte Bildung von Färbungen mit basischen Farbstoffen, mit Safranin beispielsweise, und Auramin, es sind dazu noch eine ganze Anzahl in dieselbe Gruppe gehörende Farbstoffe gut geeignet, auf dieselbe Ursache zurückführen. Wir wissen ja, daß die Färbung von vegetabilischem Material in basischen Farbstoffen nur nach einer zweckmäßigen Vorbereitung des Substrates mit Gerbstoff bzw. Antimonsalzen durchgeführt werden kann. Ebenso auffallend ist die Möglichkeit mit sauren Farbstoffen, deren Affinität ausschließlich zu animalischem Material auf die Wirkung von basischen Gruppen, Amidogruppen in der Wolle beispielsweise, zurückgeführt wird. Im Falle der Oxydschicht fällt diese Voraussetzung weg, und trotzdem stellen wir fest, daß beispielsweise Ponceau die Oxydschicht leicht und intensiv färbt.

Auch hier sollte der Versuch mit dem Aluminiumoxyd als solcher die erforderliche Aufklärung über die Färbevorgänge auf der Oxydschicht schaffen. Wenn man zu einer Suspension dieses Aluminiumoxyds einige Tropfen einer Lösung von Ponceau G gibt und gut durchschüttelt, so wird man finden, daß der größte Teil des Aluminiumoxyds sich rasch ohne wesentliche Farbstoffaufnahme absetzt. Suspendiert bleibt ein Anteil von offenbar viel höherer Verteilung, der sich erst nach längerer Zeit als intensiv rotgefärbte Zone auf den gröberen kaum gefärbten Anteilen sedimentiert. Hätte man es mit einer chemischen Reaktion zwischen Farbstoff und Substrat zu tun, so müßte eine Differenzierung in der Färbungsintensität wie im vorliegenden Falle nicht zu beobachten sein.

Die Färbung ist also hier als ausgesprochene Funktion der Oberfläche anzusehen; der Anteil feinster Verteilung des Substrates allein ist befähigt zur Adsorption des Farbstoffes; Ponceau G ist aber bekanntlich ein ausgezeichnetes Färbemittel für oxydierte Schichten.

Methylenblau B extra verhält sich hier nun vollkommen anders.

Schüttelt man eine Suspension des genannten Aluminiumoxyds mit einigen Tropfen einer wässerigen Methylenblaulösung, so wird man feststellen, daß sich die ganze Masse des Substrates färbt; beim Absetzen derselben wird man keine zwei Zonen beobachten. Macht man nun einen Versuch, anoxydiertes Aluminiumblech in wässeriger Methylenblaulösung zu färben, so wird das Resultat ein negatives sein. Der Dispersitätsgrad des Aluminiumoxyds scheint in diesem Falle die Adsorption von Methylenblau nicht zu begünstigen. Wir wissen aber aus früheren Untersuchungen, daß sowohl Ponceau G als auch Methylenblau B extra in ihren wässerigen Lösungen molekulare Dispersität zeigen, im Ultramikroskop nicht auflösbar sind und halbpermeable Membran quantitativ passieren.

Bemerkenswert ist das Resultat eines Färbeversuches mit Nachtblau. Von diesem Farbstoff

[3]) Lehnesche Färber-Ztg. 1912, 489.

ist uns bekannt, daß er in seinen wässerigen Lösungen in verhältnismäßig niederer Dispersion verteilt ist, unter dem Ultramikroskop auflösbar und mit Ultrafiltern quantitativ vom Lösungsmittel trennbar ist, sich also dispersoidchemisch vollkommen abweichend von den vorbehandelten Farbstoffen Ponceau G und Methylenblau B extra verhält. Versuchen wir nun den Farbstoff zum Färben von anoxydiertem Aluminium zu verwenden, so ist das Resultat ebenfalls durchaus negativ; mit Aluminiumoxyd jedoch wird der Farbstoff von der Gesamtmasse des Adsorbenten aufgenommen, ohne eine Spur von Zonenbildung zu zeigen, also diesbezüglich mit dem Verhalten von Methylenblau B extra übereinstimmend, welch letzterer Farbstoff, wie wir gesehen haben, die Oxydschicht ebenfalls nicht angefärbt hat.

In analoger Weise verhält sich eine Lösung von Neuviktoriablau B (By), auch hier wird die ganze Masse des Aluminiumoxyds homogen gefärbt, ohne dunklere Zonen, die Oxydschicht bleibt folgerichtig in der Lösung vollkommen ungefärbt.

Auch das Brillantgrün krist. (Höchst) verhält sich analog. Im Gegensatz dazu stehen die beiden substantiven Farbstoffe, das Chlorantinlichtgelb LL und das Chlorantinlichtrot 7B. Beide geben beim Schütteln ihrer wässerigen Lösungen mit Aluminiumoxyd und Absetzenlassen deutliche Zonenbildung und färben dementsprechend anoxydiertes Aluminium kräftig an.

Wir sehen auch hier wieder, wie ich das schon früher einmal bemerkte[4]), daß unzweifelhaft zwischen den Dispersitätsgraden von Farbstoff als Adsorbend und dem Substrat als Adsorbent bestimmte Beziehungen bestehen. Ist diese Beziehung nicht vorhanden, so erfolgt keine Adsorption bzw. in unserem Falle keine Färbung. Da es nun außerordentlich schwer ist, ja eigentlich unmöglich, sowohl den Dispersitätsgrad der der Adsorption günstigen Anteile der Farbstoffteilchen als auch die Korngröße der Oxydschicht auf dem Metall zu erfassen, müssen wir es uns heute noch versagen, einen zahlenmäßigen Ausdruck für diese Beziehungen geben zu können.

Besonders bemerkenswert ist das Ergebnis eines Färbeversuches mit Diaminblau 3 R. Dieser Farbstoff bildet bekanntlich[5]) in seinen wässerigen Lösungen zwei Phasen von verschiedener Dispersität; die Phase niederer Zerteilung färbt die vegetabilische Faser blau, die Phase hoher Zerteilung die animalische Faser rot. Anodisch geätztes Aluminium färbt sich auffallenderweise in der Lösung dieses Farbstoffes korinthrot, also lediglich in der Phase höchster Dispersität. Es stimmt dies auch vollkommen überein mit dem Resultat der Adsorption mit Aluminiumoxyd, auch hier färbt sich die Masse des Substrates kaum, lediglich eine schmale Zone, aus Teilchen hochverteilten Aluminiumoxyds, in korinthroter Farbe.

Aus diesen verschiedenen Beispielen, welche noch in beliebiger Zahl vermehrt werden könnten, geht zunächst hervor, daß:

1. Der Färbeeffekt auf anoxydiertem Aluminium eine Funktion des jeweiligen Dispersitätsgrades des auf dem Metall lagernden Aluminiumoxydkornes ist. Je nach der Möglichkeit, das Korn der Oxydschicht zu verfeinern oder zu vergröbern, eröffnet sich die Aussicht auf Verwendung auch gegenwärtig scheinbar ungeeigneter Farbstoffe.

2. Was die Schlußfolgerungen hinsichtlich der Färbevorgänge an sich anbelangt, finden wir hier die überraschende Tatsache, daß auch sonst, auf Grund von chemischen Reaktionen zustandekommende Färbungen, wie beispielsweise diejenigen mit sauren Farbstoffen auf animalischen Fasern, unter bestimmten Voraussetzungen auf rein adsorptiven Vorgängen beruhen können.

[4]) Kolloid-Z. **38**, 248 (1925); **29**, 95 (1921); Melliands Textilber. **1941**, 81.

[5]) Kolloid-Z. **29**, 95 (1921); Melliands Textilber. **1941**, 81.

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld.

Über Diffusionsgleichungen, ihre modellmäßige Darstellung und über Diffusionsversuche an Kieselgelen, III.

Diffusion in begrenzten Räumen bei anfangs örtlich verschiedener Konzentration.

Von Alfred Dobrowsky (Köln). (Eingegangen am 22. Februar 1943)

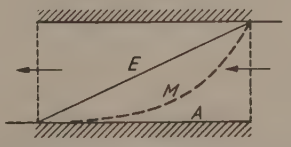
Inhalt.

6. Fall: Df.strömung in einem Df.raum, dessen Endflächen an die konst. Konz. s = 0 und s = 1 angeschlossen sind. Ausbildung eines linearen Konzentrationsgefälles 150

t < 0	s = 0	s = 0
t = 0	s = 0	s = 1
t = ∞	s = 0	s = 1

A. Berechnung des Konzentrationsfeldes . . . 150
B. Berechnung der Massenbewegung 152

Fall 6



a) Versuche mit Kieselgel 153
b) Versuche mit dem hydraulischen Modell 153

** C. Praktische Anleitung zur Berechnung des Konzentrationsfeldes 154

7. Fall: Die beiden Hälften des abgeschlossenen Df.raumes haben anfangs verschiedene konstante Konzentrationen. Adiabatischer Ausgleich 154

$t = 0$	$s = 1$	$s = 0$
	$(0 < x < \pi)$	$(\pi < x < 2\pi)$
$t = \infty$	$s = 0{,}5$	
	$(0 < x < 2\pi)$	

(Hier wie in den folgenden Fällen ist die weitere Einteilung wie im Fall 6.)

8. Fall: Das lineare Gefälle des Df.raumes wird an einem Ende ($s = 0$) geschlossen, das andere ($s = 1$) wird an Konz. $= 0$ angeschaltet 156

$t < 0$	$s = 0$	$s = 1$
$t = 0$	$s = 0$	$s = 0$
$t = \infty$	$s = 0$	$s = 0$

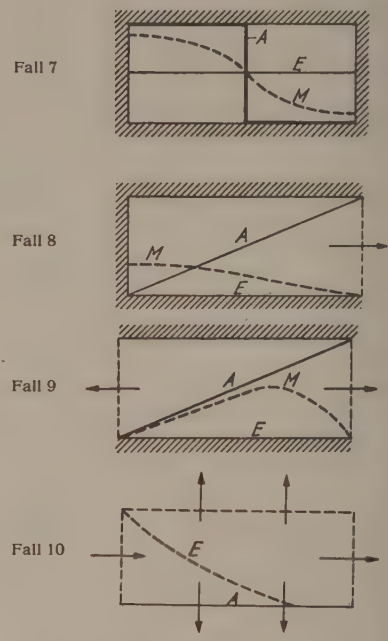
9. Fall: Das lineare Gefälle des Df.raumes an beiden Enden an Konz. $= 0$ angeschaltet 156

$t < 0$	$s = 0$	$s = 1$
$t = 0$	$s = 0$	$s = 0$
$t = \infty$	$s = 0$	$s = 0$

10. Fall: Df.strömung in einem Zylinder (Durchmesser ⟨⟨ Länge), dessen eine Endfläche an Konz. 1 angeschlossen ist. Der Zylindermantel ist permeabel 158

$t < 0$	$s = 0$	$s = 0$
$t = 0$	$s = 1$	$s = 0$
$t = \infty$	$s = 1$	$s = 0$

α) durch das Diagramm 154
β) durch das hydraulische Modell . . . 155



Fall 6. Der beiderseits offene Df.raum grenzt an zwei verschiedene, konstante Konzentrationen. Stationärer Strömungszustand.

Nun wollen wir eine neue Klasse von Df.-strömungen in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen, die sich bei folgender Versuchsanordnung einstellt: Die eine Endfläche des Df.zylinders möge mit einem unendlich großen Reservoir reinen Wassers verbunden sein, in dem dauernd die Konzentration Null aufrecht erhalten wird. Die andere Endfläche sei an eine konzentrierte Lösung mit einem Vorrat an Kristallen des dfd. Stoffes angeschlossen, so daß hier die ständige Konzentration s_0 herrsche. Von dieser Endfläche dringt die dfd. Substanz in den Zylinder ein und bildet nach hinlänglicher Zeit ein linear abfallendes Konzentrationsgefälle. In diesem Endzustand durchfließt ein konst. Strom den Raum; durch jeden Querschnitt diffundiert in der Zeiteinheit dieselbe Masse. Dabei ändert sich die Konzentration von Ort zu Ort, bleibt aber überall zeitlich konstant.

A. Berechnung des Konzentrationsfeldes.

Um die entsprechenden Differentialgleichungen aufstellen zu können, gehen wir von der Grundgleichung aus:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 s}{\partial x^2}. \tag{1}$$

Der Endzustand

$$s = s_0 \frac{x}{h} \tag{2}$$

erfüllt diese Gleichung, denn im stationären Zustand ist

$$\frac{\partial s}{\partial t} = 0,$$

und da $\frac{\partial s}{\partial x}$ = konstant ist (es ist ja s eine lineare Funktion von x), so ist natürlich

$$\frac{\partial^2 s}{\partial x^2} = 0.$$

Weitere Bedingungen sind

$$\begin{cases} s\,(t, 0) = 0 & \text{als Oberflächenbedingung,} \\ s\,(t, h) = s_0 & \text{als Oberflächenbedingung,} \\ s\,(0, x) = 0 & \text{als Anfangsbedingung,} \end{cases} \tag{3}$$

von denen die beiden Oberflächenbedingungen ebenfalls die Gleichung (1) befriedigen. Die Anfangsbedingung ist jedoch damit unvereinbar. Um auch diese Forderung zu erfüllen, haben wir der Gleichung (1), die ja den Oberflächenbedingungen gerecht wird, eine neue Funktion hinzuzufügen. Dabei wollen wir von jetzt ab (1) mit s_1 und die neue Funktion mit s_2 bezeichnen,

so daß wir erhalten:

$$s = s_1 + s_2 \tag{4}$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{Für } x = 0 \text{ wird } s\ (t, 0) = 0\\ \text{Für } x = h \text{ wird } s\ (t, h) = s_0\\ \text{Für } t = 0 \text{ wird } s\ (0, x) = 0\end{array}\right\} \tag{5}$$

$$\begin{array}{ll} s_1(t, 0) = 0 & s_2(t, 0) = 0\\ s_1(t, h) = s_0 & s_2(t, h) = 0\\ s_1(0, x) = s_0 \cdot \frac{x}{h} & s_2(0, x) = -s_0 \cdot \frac{x}{h}.\end{array}$$

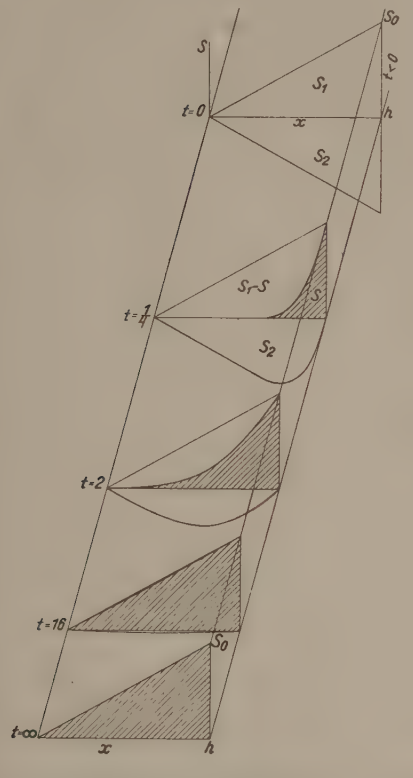


Fig. 1. Einströmen in einen Diffusionsraum, dessen Enden auf $k = 0$ und $k = 1$ gehalten werden. Fall 6.

In Fig. 1 wird die Funktion s_1 als eine von der linken t-Achse nach s_0 aufsteigende ebene Fläche versinnbildlicht, s_2 durch die unteren Flächen.

Zur Bestimmung der Funktion s_2 gehen wir wieder von dem partikulären Integral

$$s_2 = p \cdot e^{\alpha x + \beta t}$$

aus, das wir durch Substitution von x durch die imaginäre Größe $\alpha = i\gamma$ zu den beiden partikulären Integralen

$$\begin{array}{l} s_2 = p \cdot e^{-\gamma^2 D t} \cdot \cos \gamma x\\ s_2 = p \cdot e^{-\gamma^2 D t} \cdot \sin \gamma x\end{array} \tag{6}$$

umformen können.

Die Oberflächenbedingungen lassen sich nur mit der sin-Reihe vereinbaren. Für $\gamma h = 0, \pi, 2\pi \ldots n\pi$ erhält man daher

$$s_2 = \sum_{n=0}^{n=\infty} p_n \cdot e^{-\frac{n^2\pi^2 D t}{h^2}} \cdot \sin \frac{n\pi x}{h}. \tag{7}$$

In allen Fällen, wo die Gleichung (2) genügt, wird s_2 gleich Null.

Die Fourier-Koeffizienten berechnen sich nach der Entwicklung

$$s_2 = -s_0 \frac{x}{h} = p_1 \sin \frac{\pi x}{h} + p_2 \sin \frac{2\pi x}{h} + \ldots$$

$$p_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} s_0 \frac{x}{h} \cdot \sin \frac{n\pi x}{h} \cdot dx = \frac{s_0 h}{n\pi^2} (-1)^n. \tag{8}$$

Das Integral löst man nach partieller Integration

$$\int u \cdot dv = uv - \int v \cdot du$$

$$u = x \qquad dv = \sin \frac{n\pi x}{h} \cdot dx.$$

Dann ist

$$v = -\frac{h}{n\pi} \cos \frac{n\pi x}{h}$$

und

$$\int_0^{2\pi} x \cdot \sin \frac{n\pi}{h} x \cdot dx = \left| -\frac{h^2}{n\pi} \cos n\pi \right|_0^{2\pi} =$$

$$= -\frac{h^2}{n\pi}(-1)^n = \frac{h^2}{n\pi}(-1)^{n+1}.$$

Für (7) erhält man daher

$$s_2 = s_0 \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{n} e^{-\frac{n^2\pi^2 D t}{h^2}} \cdot \sin \frac{n\pi x}{h}. \tag{9}$$

Darauf wird nach (4)

$$s = s_0 \left(\frac{x}{h} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{n} e^{-\frac{n^2\pi^2 D t}{h^2}} \cdot \sin \frac{n\pi x}{h} \right). \tag{10}$$

Setzt man $s_0 = 1$; $h = 2\pi$; $D t = \vartheta$, so wird

$$s = \frac{x}{2\pi} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{n} e^{-\frac{n^2\vartheta}{4}} \sin \frac{n x}{2}. \tag{11}$$

Fig. 2 und Tabelle I zeigen den so berechneten Df.vorgang[1]).

Für $\vartheta = 0$ geht (11) über in

$$s = \frac{x}{2\pi} + \frac{2}{\pi} \sum_{1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n x}{2} =$$

$$= \frac{x}{2\pi} + \frac{2}{\pi} \left(-\sin x + \frac{1}{2} \sin 2x - \frac{1}{3} \sin 3x + \ldots \right)$$

Nach dem Fourierschen Theorem ist aber

$$\frac{1}{2}\varphi = \sin \varphi - \frac{1}{2} \sin 2\varphi + \frac{1}{3} \sin 3\varphi - \ldots,$$

so daß, wie man sich leicht überzeugen kann, $s = 0$ wird.

[1]) In der hierzu dienlichen Exponentialtafel im Anhang von Teil II ist wegen des vierfachen Exponenten auch der vierfache Zeitwert einzusetzen.

Tabelle I. Konzentrationsfeld berechnet für Fall 6.

h	0,000	0,167	0,333	0,500	0,667	0,833	0,889	0,944	1,000
ϑ \ x	0	$\frac{\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$	π	$\frac{4\pi}{3}$	$\frac{5\pi}{3}$	$\frac{16\pi}{9}$	$\frac{17\pi}{9}$	2π
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
0,25	000	000	000	000	002	138	323	622	000
0,5	000	000	000	002	036	292	485	727	000
1	000	000	005	027	136	462	626	807	000
2	000	009	036	117	295	600	728	861	000
4	000	045	126	266	460	711	805	901	000
8	000	124	258	414	592	790	860	929	000
16	000	161	323	488	657	827	885	942	000
∞	000	167	333	500	667	833	889	944	000

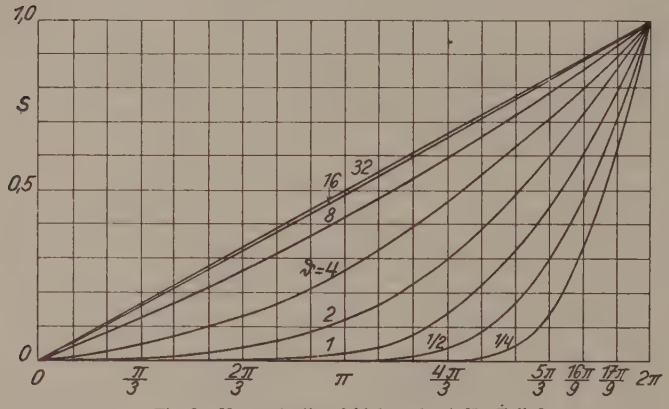


Fig. 2. Konzentrationsfeld berechnet für Fall 6.

B. Berechnung der Massenbewegung.

Wir betrachten

I. die durch den Querschnitt $x = 2\pi$ während der Zeit $t = 0$ bis t einströmende Masse $m_{2\pi}$,

II. die in $x = 0$ ausströmende Masse m_0 und

III. die von $t = 0$ bis t sich im Df.raum anreichernde Masse μ.

Zu I: Aus

$$-dm = -D\frac{\partial s}{\partial x}\cdot dt$$

und

$$\frac{\partial s}{\partial x} = \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{\pi}\sum_{n=1}^{n=\infty}(-1)^n \cdot e^{-\frac{n^2\vartheta}{4}}\cos\frac{nx}{2} \tag{12}$$

berechnet sich die durch den Querschnitt bei x in der Zeit von 0 bis t durchströmende Masse zu

$$-m_x = \frac{\vartheta}{2\pi} + \frac{1}{\pi}\int_0^t \sum_{n=1}^{n=\infty}(-1)^n e^{-\frac{n^2\vartheta}{4}}\cos\frac{nx}{2}\cdot dt. \tag{13}$$

Für $x = 2\pi$ wird

$$\cos\frac{nx}{2} = (-1)^n$$

und daher

$$-m_{2\pi} = \frac{\vartheta}{2\pi} - \frac{4}{\pi}\sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{1}{n^2}e^{-\frac{n^2\vartheta}{4}} + \frac{4}{\pi}\sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{1}{n^2}. \tag{14}$$

Nun ist

$$\sum_1^\infty \frac{1}{n^2} = \frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \ldots = \frac{\pi^2}{6}, \tag{15}$$

so daß, wenn wir nicht mit absoluten Massen, sondern mit dem Verhältnis der den Querschnitt passierenden Masse zu der im stationären Zustand im Df.raum enthaltenen Masse M rechnen, wir erhalten:

$$-\frac{m_{2\pi}}{M} = \frac{\vartheta}{2\pi^2} - \frac{4}{\pi^2}\sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{1}{n^2}e^{-\frac{n^2\vartheta}{4}} + \frac{2}{3}. \tag{16}$$

Zu II: Für $x = 0$ kommt

$$-m_0 = \frac{\vartheta}{2\pi} - \frac{4}{\pi}\sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{(-1)^2}{n^2}e^{-\frac{n^2\vartheta}{4}} + \frac{4}{\pi}\sum_{n=1}^{n=\infty}(-1)^n\frac{1}{n^2} \tag{17}$$

das wegen

$$\sum_1^\infty (-1)^n\frac{1}{n^2} = -\frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} + \ldots = -\frac{\pi^2}{12} \tag{18}$$

in

$$-\frac{m_0}{M} = \frac{\vartheta}{2\pi^2} - \frac{4}{\pi^2}\sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{(-1)^n}{n^2}e^{-\frac{n^2\vartheta}{4}} - \frac{1}{3} \tag{19}$$

übergeht.

Zu III: Die im Df.raum zur Zeit ϑ befindliche Masse entspricht der Differenz der einströmenden und ausströmenden, also

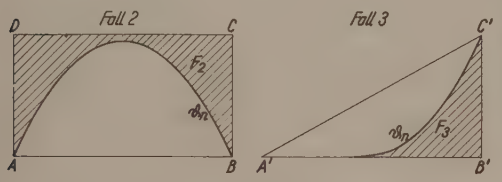
$$\mu = -m_{2\pi} + m_0. \tag{20}$$

Anfangs ist $\mu \simeq -m_{2\pi}$, nach hinlänglich langer Zeit wird $\mu \simeq M$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Tabelle II. Massenbewegung im Fall 6.

ϑ	$\frac{m_{2\pi}}{M}$	$\frac{m_0}{M}$	$\frac{\mu}{M}$
0	0	0	0
1	— 0,359	— 0,000	0,359
2	— 0,508	— 0,000	0,508
4	— 0,719	— 0,016	0,703
8	— 1,017	— 0,125	0,890
16	— 1,468	— 0,482	0,986
32	— 3,909	— 2,909	1,000
∞	$-\infty$	$-\infty$	1,000

Die Zahlen der letzten Kolonne in Tabelle II stimmen mit denen der Tabelle VI in Teil II überein, das heißt aber: Im Falle des doppelseitigen Einströmens in einen Df.raum und im Falle des einseitigen Einströmens bei stets auf Null gehaltener Endfläche ist zu allen Zeiten das Verhältnis der bereits eingedrungenen Masse zu der im Endzustand darin befindlichen gleich (Fig. 3).



$\frac{F_2}{ABCD} = \frac{F_3}{ABC'}$ oder $F_2 = 2F_3$

Fig. 3. Massenbewegung im Fall 5 und 6.

Mathematisch kann man dieses merkwürdige Ergebnis folgendermaßen verstehen:

Nach (60) in Teil II ist beim doppelseitigen Einströmen (Fall 5)

$$\frac{m}{M} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_0^\infty \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\frac{(2n+1)^2 \vartheta}{4}},$$

während im gegenwärtig behandelten Fall 6

$$\frac{\mu}{M} = 1 + \frac{4}{\pi^2} \sum_1^\infty \frac{(-1)^n}{n^2} e^{-\frac{n^2\vartheta}{4}} - \frac{4}{\pi^2} \sum_1^\infty \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2\vartheta}{4}} \quad (21)$$

ist.

Alle Ausdrücke mit geradem n werden im ersten Glied positiv und geben mit denen des zweiten Gliedes Null; die ungeraden sind negativ, geradeso wie die der zweiten Summe. Allgemein ist also

$$\sum_1^\infty \frac{(-1)^n}{n^2} - \sum_1^\infty \frac{1}{n^2} = -2 \sum_0^\infty \frac{1}{(2n+1)^2},$$

wodurch die Identität von (60 II) und (21) bewiesen ist.

a) Versuche mit Kieselgel.

Die Versuchsanordnung geht aus Fig. 5 in Teil II hervor. Das Kieselgelstäbchen ist mit einer Einlage aus weichem Stoff zwischen die Hälften zweier konisch zulaufenden Eisenhülsen geklemmt, die in einen Ring gesteckt werden. Dieser dient dazu, das Ganze auf der Verjüngung einer Gaswaschflasche aufruhen zu lassen. An den unteren Tubus sind zwei Röhren angeschlossen, die in der Zeichnung der Deutlichkeit halber übereinander liegen, während sie in Wirklichkeit in gleicher Höhe angeordnet sind. Sie führen zu einem Glasrohr, das durch einen automatischen Heber gehoben und gesenkt wird, wobei eine hin- und herlaufende Stahlkugel den Flüssigkeitsumlauf bewirkt, der eine Aufwirbelung und damit eine konstante Konzentration im Vorratsgefäß aufrecht erhält. Über der Natriumbichromatlösung ist Trichloräthylen geschichtet, darüber Wasser. Die eigenartigen Meniskusbildungen an den Phasengrenzflächen machen es leicht, nur die Endflächen mit den wässerigen Lösungen in Berührung kommen zu lassen. Ein mäßiger Wasserstrom hält die Konzentration über dem Stäbchen dauernd auf Null.

Das Ergebnis eines Df.versuches ist aus Fig. 9, Teil II, Kurve 3, zu ersehen. Länge = 53,5 mm, Versuchsdauer $t = 4{,}2$ Tage, $D = 0{,}706$ für Natriumbichromat ist von früher bekannt.

$$\frac{\vartheta}{4\pi^2} = \frac{0{,}706 \cdot 4{,}2}{5{,}35^2}.$$

Daraus berechnet sich $\vartheta = 4{,}1$.

Die experimentell festgestellte Kurve schmiegt sich innerhalb der Versuchsfehler an die berechnete Kurve $\vartheta = 4$ an.

b) Versuche mit dem hydraulischen Modell.

Diagramm Fig. 2 ist in vierfacher linearer Vergrößerung untergelegt. Füllung wie bisher.

Das Rohr 2π ist bis Niveau 1 gefüllt und mit einem Stopfen verschlossen. Die anderen Röhren auf Niveau Null. A_0 bleibt offen, $A_{2\pi}$ ist verschlossen; H wird geöffnet, worauf sich das Einströmen folgendermaßen abspielt:

ϑ	Sek.
0,5	5
1	10
2	20
4	39
8	80

Massenbewegung: Gefunden wurde, daß, wenn sich nach hinlänglicher Zeit ein konstantes Niveaugefälle eingestellt hat, bei A_0 die Flüssigkeitsmenge von 100 ccm in 6 Minuten 41 Sekunden = 401 Sekunden ausfließt.

Dieses Ergebnis soll mit dem aus dem Modell theoretisch zu erwartenden Wert verglichen werden.

Der gesamte Inhalt aller Röhren zwischen Niveau 0 und 1 ist 104 ccm und entspricht dem Inhalt des Df.raumes im Modell $s_0 \cdot 2\pi$, da wir ja stets die Länge des Df.raumes bei den Berechnungen ($h = 2\pi$) so angenommen haben.

$\frac{\partial s}{\partial x}$ ist daher gleich

$$\frac{s_0}{2\pi} = \frac{104}{4\pi^2} = 2{,}63 \text{ ccm}.$$

Wie schon früher angeführt, wird

$$m = -\frac{D}{10}\int \frac{\partial s}{\partial x}\,dt = \frac{\partial s}{\partial x} \cdot \frac{Dt}{10} = 2{,}63 \cdot \frac{Dt}{10} \text{ ccm} \cdot \text{Sek}.$$

Der Durchfluß von $m = 100$ ccm ist daher in einer Zeit

$$\frac{100}{2{,}63} = 38{,}1\,\frac{Dt}{10} = 38{,}1\,\vartheta = 381 \text{ Sek}.$$

zu erwarten, während 401 Sekunden gefunden wurden.

C*. Die praktische Berechnung durch Diagramm und Modell geschieht mit Benutzung von Fig. 2 und 3 analog früheren Fällen.

Fall 7. Die beiden Hälften eines abgeschlossenen Df.raumes haben anfangs verschiedene konstante Konzentration (adiabatischer Ausgleich).

A. Berechnung der Konzentrationen.

Im Moment $t = 0$ stellt sich aus Symmetriegründen an der Berührungsfläche der beiden Zonen ($x = \pi$) sofort die mittlere Konzentration $0{,}5\,S_0$ ein, die dort auch späterhin unveränderlich erhalten bleibt (Fig. 4).

Die nähere Behandlung des Df.ablaufes kann man ohne weiteres aus dem Fall 4 ableiten. Der linke obere Quadrant entspricht Fig. 1 und 3a, der rechte untere Fig. 4 (alle aus Teil II). Die bisher gebrauchten s-Werte sind hierbei durch die außen angeschriebenen S-Werte zu ersetzen.

Da der Df.raum stets 2π lang angenommen werden soll, so wird Fig. 1 (Teil II) in Richtung der x-Achse auf die Hälfte verkürzt. Dies hat zur Folge, daß die Konzentrationslinien wegen der halben Ausdehnung des Raumes viermal schneller erreicht werden, was leicht aus Gleichung (37, Teil II) ersichtlich ist; m bleibt konstant, n wird viermal größer. Die Gleichung des Df.-vorganges kann man nach dem Gesagten sofort aus (32, II) ableiten:

$$S = 0{,}5\,S_0 + \frac{2}{\pi}\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1}\, e^{-\frac{(2n+1)^2\vartheta}{4}} \cos(2n+1)\,\frac{x}{2}. \tag{22}$$

b) Versuch mit dem hydraulischen Modell.

Die drei linken Röhren werden bis Niveau 1 gefüllt, das mittlere bis 0,5; diese Röhren sind mit Stopfen verschlossen. Die linken Röhren stehen auf Niveau 0. Die Ausläufe bleiben verschlossen.

Füllung wie früher. Der Ablauf vollzieht sich wie folgt:

ϑ	Sek.
1	11
2	20
4	39
8	80

** C. Anleitung zur praktischen Berechnung des Konzentrationsfeldes.

a) durch das Diagramm.

Die eine Hälfte des l cm langen Df.raumes ist erfüllt von einer formbeständigen Masse mit der konstanten Konzentration S_0 der dfd. Substanz, die andere mit der Masse allein. Der Df.koeffizient D sei gegeben. Um zu erfahren, wie hoch die Konzentration S_x nach t Tagen ist, wobei x die Entfernung des betrachteten Punktes von der Endfläche der vollen Hälfte des Df.raumes in Zentimeter bedeutet, verfährt man wie folgt:

Man bildet die Ausdrücke

$$e = \frac{360\,x}{l}$$

und $\vartheta = \frac{158 \cdot Dt}{l^2}$,

wobei $158 = 16\,\pi^2$.

Kommt e kleiner als 180 heraus, verfährt man nach I, andernfalls nach II.

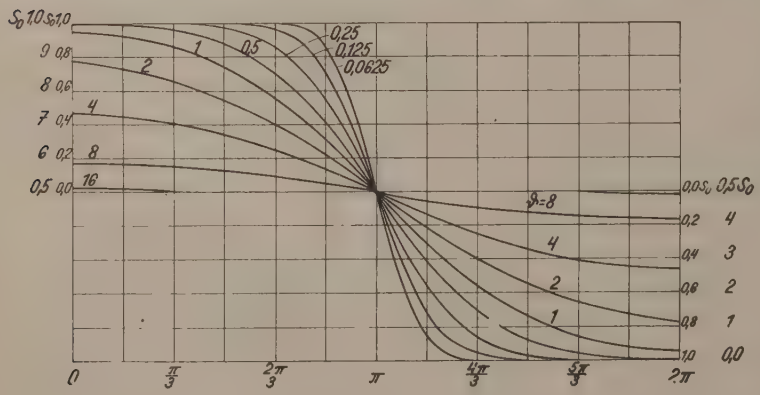


Fig. 4. Konzentrationsfeld in Fall 7.

I. Man nimmt Fig. 1 (Teil II) zur Hand und errichtet in e mm Entfernung vom linken Rand eine Senkrechte, auf der man den Schnittpunkt mit der Kurve des oben berechneten ϑ-Wertes aufsucht. Die Entfernung des Schnittpunktes von der unteren Linie auf Fig. 1 II sei y mm.

Dann ist

$$S_x = S_0 \left(0{,}5 + \frac{y}{100}\right).$$

II. Man errichtet in $360 - e$ mm Entfernung vom linken Ende eine Senkrechte und sucht den Schnittpunkt mit der ϑ-Kurve, der in z mm Höhe gefunden werde.

Dann ist

$$S_x = S_0 \left(0{,}5 - \frac{y}{100}\right).$$

Beispiel: Eine Fläche eines Agar-Agar-Würfels von 60 mm Länge, 2,5 normal in bezug auf KCl, berührt einen ebenso großen anderen Würfel, nur aus Agar-Agar bestehend. Wie groß wird die Konzentration in den Mittelpunkten der beiden Würfel nach 5 Tagen und 6 Stunden sein? $D = 1{,}44/20^0$ für KCl ist gegeben.

$$e_1 = \frac{360 \cdot 3}{12} \qquad e_2 = \frac{360 \cdot 9}{12}$$

$$\vartheta = \frac{158 \cdot 1{,}44 \cdot 5{,}25}{12^2} = 8{,}3$$

$$y = 27{,}7 \text{ mm}$$

$$S_x = 2{,}5 \left(0{,}5 + \frac{27{,}7}{100}\right) = 1{,}92 \text{ normal},$$

$$z = 27{,}7 \text{ mm}$$

$$S_x = 2{,}5 \left(0{,}5 - \frac{27{,}7}{100}\right) = 0{,}58 \text{ normal}.$$

Das Mittel der beiden Konzentrationen ist gleich der halben Anfangskonzentration der vollen Hälfte.

β) durch das hydraulische Modell.

Man füllt das Modell wie in A a beschrieben und setzt es in Gang. Als untergeschobenes Diagramm nimmt man die nach Fig. 4 angeordnete zweimalige Darstellung von Fig. 1, Teil II.

Man beobachtet, wie hoch das Niveau nach

$$T = \frac{1580 \cdot D\,t}{l^2} \text{ Sek.}$$

auf der in e mm vom linken Rand entfernten Ordinate ist. Ist diese Höhe über Niveau 0 gleich w mm, dann ist

$$S_x = S_0 \frac{w}{200}.$$

Fall 8. Der Df.raum mit dem nach Fall 6 erzeugten linearen Konzentrationsgefälle wird an einem Ende geschlossen, am anderen an $K = 0$ angeschlossen.

A. Berechnung des Konzentrationsfeldes.

Das lineare Gefälle des Anfangszustandes ist

$$s = f(x) = s_0 \frac{x}{2\pi}.$$

Dieser Fall hat Ähnlichkeit mit Fall 4 mit den Oberflächenbedingungen

$$\frac{\partial s}{\partial x} = 0 \quad \text{für } x = 0$$

und

$$s = 0 \quad \text{für } x = 2\pi.$$

In (23 II) sind daher die Fourier-Koeffizienten gemäß der Anfangsbedingung nach

$$(23) \qquad \int_0^{2\pi} s_0 \frac{x}{2\pi} \cos(2n+1)\frac{x}{4}\, dx = \frac{8\pi}{2n+1}(-1)^n - \frac{16}{(2n+1)^2}$$

als laufende Konstanten einzusetzen. Damit geht (23 II) über in

$$(24) \qquad s = s_0 \frac{4}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \left[\pi(-1)^n - \frac{2}{2n+1}\right] \frac{1}{2n+1} \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 D t}{16}} \cos(2n+1)\frac{x}{4} = \frac{4}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \varphi(n) \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 \vartheta}{16}} \cos(2n+1)\frac{x}{4}.$$

Wie üblich, setzten wir $s_0 = 1$, $D\,t = \vartheta$ und berechnen das Konzentrationsfeld mittels der Exponentialtabelle im Anhang II und der nebenstehenden Tabelle.

Tabelle III. Tafel der Koeffizienten für die Gleichungen 24 und 25.

n	φ (n)	ψ (n)
0	1,142	1,142
1	— 11,427	— 3,809
2	13,710	2,742
3	— 22,975	— 3,425
4	26,280	2,920
5	— 36,564	— 3,324
6	38,844	2,988

Tabelle IV und Fig. 5 geben den zeitlichen Verlauf des Df.vorganges wieder. Man erkennt, daß das Maximum sich zunächst nach links verschiebt, um dann von etwa $\vartheta \simeq 6$ an stets bei $x = 0$ zu liegen. Die Bedingung für das Maximum

ist

$$\frac{\partial s}{\partial x} = \frac{1}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \left[\pi(-1)^n - \frac{2}{2n+1} \right] e^{-\frac{(2n+1)^2 \vartheta}{16}} \sin(2n+1)\frac{x}{4} = \frac{1}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \psi(n) \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 \vartheta}{16}} \cdot \sin(2n+1)\frac{x}{4}. \quad (25)$$

Dies führt zu Reihen der Form

$$(26) \qquad 0 = A - B\frac{\sin 3\varphi}{\sin \varphi} + \frac{\sin 5\varphi}{\sin \varphi} - \dots,$$

für deren Auswertung die Zusammenstellung in Emde, Tafeln elementarer Funktionen, S. 74, förderlich ist, in der die einzelnen Quotienten als Funktionen von $\cos^2 \varphi$ dargestellt werden, wobei $\varphi = \frac{x}{4}$ gesetzt wird.

Tabelle IV. Konzentrationsfeld berechnet für Fall 8.

h	0,000	0,167	0,333	0,500	0,667	0,833	1,000
x / ϑ	0	$\frac{\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{4\pi}{3}$	$\frac{5\pi}{3}$	2π
0	0,000	0,167	0,333	0,500	0,667	0,833	1,000
0,25	088	172	334	498	663	695	0,000
0,5	124	182	334	496	631	539	000
1	196	225	343	473	526	377	000
2	240	276	351	405	371	224	000
4	305	309	311	292	234	131	000
8	274	266	242	201	146	076	000
16	170	164	147	120	085	044	000
32	062	061	054	044	031	016	000
64	008	008	007	006	004	002	000

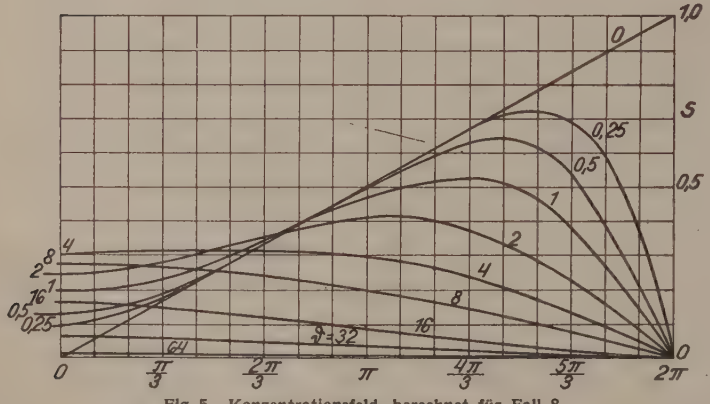


Fig. 5. Konzentrationsfeld, berechnet für Fall 8.

Am linken Ende steigt die Konzentration zunächst an und erreicht unter der Bedingung

$$(27) \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_{x=0} = \sum_{n=0}^{n=\infty} \varphi(n) \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 \vartheta}{16}} = 0,$$

(wegen $\varphi(n)$ siehe vorangehende Tabelle) das Maximum (ϑ zwischen 4 und 8) und fällt dann langsam ab, verbleibt jedoch von da ab an der Endfläche.

B. Versuche mit Kieselgel.

In einem Kieselgelstäbchen wurde durch die Versuchsanordnung Fig. 5 II ein lineares Konzentrationsgefälle erzeugt, worauf das Stäbchen in das Df.schiff eingespannt wurde; das Ende mit der hohen Konzentration tauchte in Wasser, das andere war mit Benzol bedeckt. Das Versuchsergebnis nach Tabelle V bestätigt die Berechnung. Die erhaltene Konzentrationskurve ordnet sich in Fig. 9 II zwischen den Kurven $\vartheta = 4$ und $\vartheta = 8$ sehr gut ein.

C. Versuch mit dem hydraulischen Modell.

Nach Herstellung des linearen Gefälles wird zugleich A_0 und H geschlossen, $A_{2\pi}$ geöffnet. Das allgemeine Flüssigkeitsniveau schmiegt sich jederzeit gut den Kurven des hinter den Röhren befestigten Diagramms nach Fig. 5 an.

ϑ	Sek.
1	9,5
2	19
4	38,5
8	68
16	161
32	330

Fall 8. Zuerst Herstellung eines linearen Gefälles nach Fall 3 mit 12normaler Natriumbichromatlösung. Dann Konzentrationsende an Wasser angeschlossen, leeres Ende an Benzol.

Fall 9: Das lineare Gefälle des Df.-raumes wird an beiden Enden an die Konzentration = 0 angeschlossen.

A. Berechnung des Konzentrationsfeldes.

Die Randbedingungen dieses Problems sind die gleichen wie im Fall 5. In der Gleichung (54 II) sind die Fourier-Koeffizienten für

$$f(x) = s_0 \frac{x}{2\pi}$$

zu berechnen, eine Aufgabe, die in dem Zusatz nach (8) bereits gelöst wurde. Mit den üblichen Abkürzungen wird dann

Tabelle V. Dfd. Substanz: Natriumbichromat. Länge: 47,1 mm, Versuchsdauer: 114,8 Stunden = 4,78 Tage. Temperatur: 20,0. $\vartheta^* = 39{,}48\,\frac{0{,}706 \cdot 4{,}78}{4{,}71^2} = 6{,}0$, $D = 0{,}706$.

Zone mm	Zonenmittelpunkte gef.	umgerechnet auf 0—180	180—0	Gewicht g	ccm $\frac{N}{10}$-Thio gef.	ccm $\frac{N}{10}$-Thio pro 1 g ber.	Spez.Gew. nach Diagramm Fig. 6, II	ccm $\frac{N}{10}$-Thio auf 1 ccm ber.	Normalität	% (12 n = 100%)
Lösung									12,0	
47,1—44,2	45,6	174	6	0,4125	1,11	2,69	1,08	2,90	0,29	2,4
44,2—39,4	41,8	160	20	0,5693	4,35	7,64	1,10	8,40	0,84	4,2
39,4—34,8	37,1	142	38	0,6166	8,09	13,10	1,12	14,70	1,47	12,0
34,8—30,4	32,6	125	55	0,6635	12,03	18,13	1,14	20,6	2,06	16,0
30,4—25,4	27,9	107	73	0,7139	15,79	22,18	1,16	25,7	2,57	21,0
25,4—20,0	22,7	87	93	0,8283	21,37	25,80	1,17	30,2	3,02	24,6
20,0—15,5	17,7	68	112	0,6372	18,00	28,25	1,18	33,3	3,33	27,8
15,5—11,0	13,2	50	130	0,7292	21,50	29,50	1,19	35,2	3,52	28,8
11,0— 6,0	8,5	32	148	0,7796	23,68	30,40	1,19	36,2	3,62	29,6
6,0— 0,0	3,0	11	169	0,8004	24,27	30,40	1,19	36,2	3,62	29,6

Tabelle VI. Konzentrationsfeld berechnet für Fall 9.

h	0,000	0,167	0,333	0,500	0,667	0,833	0,889	0,944	1,000
x / ϑ	0	$\frac{\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$	π	$\frac{4\pi}{3}$	$\frac{5\pi}{3}$	$\frac{16\pi}{9}$	$\frac{17\pi}{9}$	2π
0	0,000	0,167	0,333	0,500	0,667	0,833	0,889	0,944	1,000
0,25	000	167	333	499	665	696	565	322	0,000
0,5	000	167	333	498	631	541	404	217	000
1	000	167	328	473	531	371	263	137	000
2	000	158	297	383	372	233	161	083	000
4	000	122	207	234	207	122	084	043	000
8	000	043	075	086	075	043	029	015	000
16	000	006	010	012	010	006	004	002	000

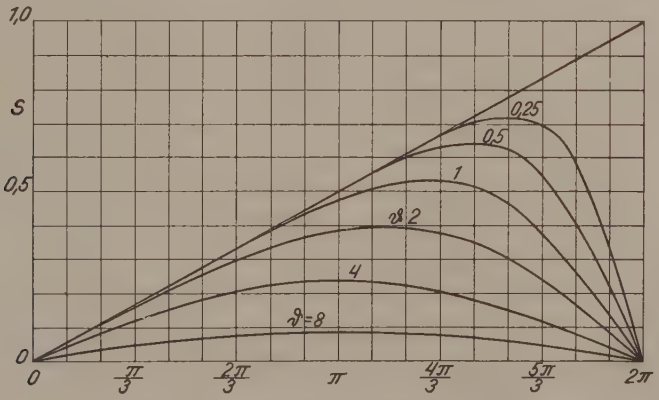


Fig. 6. Konzentrationsfeld, berechnet für Fall 9.

$$(28)\qquad s = \frac{2}{\pi}\sum_{n=1}^{n=\infty}{}' \frac{(-1)^{n+1}}{n}\, e^{-\frac{n^2\vartheta}{4}} \sin\frac{n}{2}x$$

(siehe Tabelle VI und Fig. 6).

Gleichung (28) steht in Zusammenhang mit (11) und bedeutet in Fig. 1 die Fläche s_2.

Das Konzentrationsmaximum verschiebt sich von $x = 2\pi$ allmählich bis $x = \pi$; schon von $\vartheta = 4$ ab ist die Konzentrationskurve so gut wie symmetrisch.

B. Berechnung der Massenbewegung.

Wie früher bildet man

$$(29)\qquad \frac{\partial s}{\partial x} = \frac{1}{\pi}\sum_{n=1}^{n=\infty}{}' (-1)^{n+1}\, e^{-\frac{n^2\vartheta}{4}} \cos\frac{n}{2}x$$

und

$$(30) \quad -m = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} \left(1 - e^{-\frac{n^2}{4}\vartheta}\right) \cos \frac{n}{2} x.$$

Die gesamte anfangs im Df.raum enthaltene Masse strömt teils (m_0) durch die Endfläche bei $x = 0$ und teils ($m_{2\pi}$) bei $x = 2\pi$ aus. Für $t = \infty$ wird

$$\frac{m_0}{M} = -\frac{4}{\pi^2} \sum_{1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} = \frac{4}{\pi^2} \left(1 - \frac{1}{4} + \frac{1}{9} - \cdots\right) = \frac{1}{3} \quad (31)$$

und

$$\frac{m_{2\pi}}{M} = \frac{4}{\pi^2} \sum_{1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{4}{\pi^2} \left(1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{9} + \cdots\right) = \frac{2}{3}. \quad (32)$$

Somit strömt ein Drittel der Gesamtmasse durch die eine Endfläche ab, zwei Drittel durch die andere. Zur Kontrolle bildet man:

$$\frac{m_0 + m_{2\pi}}{M} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} = 1.$$

b) Versuche mit dem hydraulischen Modell.

Nach Herstellung des linearen Gefälles schließt man H und öffnet zugleich $A_{2\pi}$. Der nun einsetzende Vorgang nimmt folgenden Verlauf:

ϑ	Sek.
1	9
2	19
4	39
8	80
16	167

Hierbei flossen aus A_0 15 ccm aus und aus $A_{2\pi}$ 31,5 ccm. Die Mengen verhielten sich also wie 1:2,1 anstatt theoretisch 1:2.

**C. Die praktische Berechnung durch Diagramm und Modell geschieht unter Benutzung von Fig. 6 genau analog den früheren Fällen.

Fall 10. Df. bei seitlicher Abströmung.

A. Berechnung der Konzentrationen.

Die bisherigen Betrachtungen erstreckten sich nur auf Räume, deren Endflächen vom Df.strom durchsetzt wurden. Die Mantelflächen wurden als nichtpermeabel vorausgesetzt.

Diese Voraussetzung lassen wir nun fallen und untersuchen die Df.strömung in einem Zylinder, dessen Endflächen auf der konst. Konzentration $s = 0$ und $s = 1$ gehalten werden und dessen durchlässige Mantelfläche an ein Medium mit dem Df.koeffizienten D_1 grenzt. Bei dieser Untersuchung wollen wir uns auf den stationären Zustand, der sich nach hinlänglicher Zeit einstellt, beschränken. Welche Substanzmenge strömt nun durch den Mantel ab? Offenbar ist die seitlich entweichende Masse gleich der Differenz der durchströmenden Masse des oberen und unteren Querschnittes (Fig. 7):

$$ds = (s - s_0)\, D_1\, r^2 \pi\, dx\, dt.$$

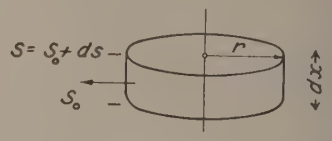


Fig. 7. Diffusion bei seitlichem Abströmen.

Die Oberflächenbedingung lautet:

$$D \frac{\partial s}{\partial x} = D_1 (s - s_0),$$

wodurch die bisherige Differentialgleichung (1) in

$$\frac{\partial s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} - D_1 s \quad (33)$$

übergeht.

Da für den stationären Zustand

$$\frac{\partial s}{\partial t} = 0$$

wird, erhalten wir

$$\frac{\partial^2 s}{\partial x^2} - \frac{D_1}{D} s = 0 \quad (34)$$

als Differentialgleichung unseres Problems. Dies ist die in der Physik bekannte Differentialgleichung einer ungedämpften Schwingung, und ihre Lösung bekanntlich:

$$s = A e^{\delta x} + B e^{-\delta x}, \quad (35)$$

wenn

$$\delta = \sqrt{\frac{D_1}{D}}$$

ist. Die Grenzbedingungen sind für $s = f(x)$

$$s(0) = s_0$$
$$s(h) = 0.$$

Danach wird

$$\begin{cases} s_0 = A + B \\ 0 = A e^{h\delta} + B e^{-h\delta}, \end{cases} \quad (36)$$

somit

$$\begin{cases} A = -s_0 \dfrac{e^{-h\delta}}{e^{h\delta} - e^{-h\delta}} \\ B = s_0 \dfrac{e^{h\delta}}{e^{h\delta} - e^{-h\delta}} \end{cases} \quad (37)$$

und

$$\begin{cases} s = s_0 \dfrac{e^{(h-x)\delta} - e^{-(h-x)\delta}}{e^{h\delta} - e^{-h\delta}} = \\ = s_0 \dfrac{\mathfrak{Sin}\,(h-x)\,\delta}{\mathfrak{Sin}\,h\,\delta}. \end{cases} \quad (38)$$

Damit können die Konzentrationen berechnet werden, die sich im stationären Zustand an drei äquidistanten Querschnitten s_1, s_2, s_3 vom Abstand ξ einstellen.

Die Konzentration

s_1 entspricht der Stelle $h-x = \varphi$
s_2 entspricht der Stelle $h-x-\xi = \chi$
s_3 entspricht der Stelle $h-x-2\xi = \psi$

$$s_1 + s_3 = s_0 \frac{\mathfrak{Sin}\,\varphi\delta}{\mathfrak{Sin}\,h\delta} + s_0 \frac{\mathfrak{Sin}\,\psi\delta}{\mathfrak{Sin}\,h\delta} =$$

$$= 2 s_0 \frac{\mathfrak{Sin}\,\chi\delta \cdot \mathfrak{Cos}\,\xi\delta}{\mathfrak{Sin}\,h\delta}, \tag{39}$$

da nach Emde, Tafeln elementarer Funktionen,

$$\mathfrak{Sin}\,\alpha + \mathfrak{Sin}\,\beta = 2\,\mathfrak{Sin}\,\frac{\alpha+\beta}{2}\,\mathfrak{Cos}\,\frac{\alpha-\beta}{2}$$

ist. Somit wird

$$\frac{s_1 + s_3}{s_2} = 2\,\mathfrak{Cos}\,\xi\delta = e^{\delta\xi} + e^{-\delta\xi} \tag{40}$$

ganz unabhängig von s_0.

Die Summe der Konzentrationen an zwei Stellen, dividiert durch die Konzentration in der Mitte, soll also nur eine Funktion des Abstandes sein; diese Beziehung soll nicht an eine bestimmte Lage gebunden sin, sondern auf der ganzen Länge des Df.raumes gelten.

B. Experimentelle Prüfung.

Versuchsanordnung: Ähnlich wie in Fig. 5 II wurde das untere Ende eines 76,0 mm langen Kieselgelstäbchens von 12 mm Durchmesser mit Natriumbichromatlösung in Berührung gebracht. Über die Bichromatlösung wurde 20 mm Trichloräthylen geschichtet, darüber ruhendes Wasser, das dreimal nach je drei Tagen erneuert wurde. Hierdurch sollte die Voraussetzung geschaffen werden, daß die Zeit hinreichend war für die Ausbildung eines stationären Zustandes, daß aber auch die seitliche Abströmung einigermaßen der im Stäbchen vorhandenen Konzentration proportional war. Am Ende der letzten dreitägigen Df.zeit wurde der Zylinder zerteilt und analysiert (Tabelle VII und Fig. 8).

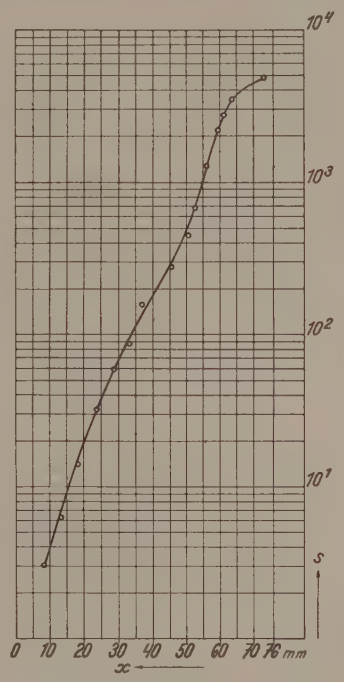


Fig. 8. Diffusionsversuch zu Fall 10.

Tabelle VII. Fall 10. Seitliches Abströmen. Dfd. Substanz: Natriumbichromat. Versuchsdauer: 72 Stunden = 3 Tage. Länge: 76,0 mm. Temperatur: 20,0 °.

Zone mm	Zonenmittelpunkt gef.	Gewicht g	ccm $\frac{N}{10}$-Thio gef.	ccm $\frac{N}{10}$-Thio auf 1 g ber.	Spez. Gew. nach Diagramm Fig. 6, II	ccm $\frac{N}{10}$-Thio auf 1 ccm ber.	$\frac{1}{1000}$ Normalität
76,0—70,3	73,2	1,0370	40,38	39,0	1,22	47,6	4760
70,3—64,4	67,4	0,7554	25,88	34,4	1,20	41,2	4120
64,4—62,7	63,5	0,3138	8,95	29,3	1,19	34,8	3480
62,7—60,0	61,4	0,3615	8,90	24,6	1,17	28,8	2880
60,0—58,5	59,3	0,3043	5,75	18,9	1,14	21,6	2160
58,5—54,0	56,3	0,6079	6,90	11,3	1,11	12,6	1260
54,0—52,5	53,2	0,2326	1,45	6,23	1,09	6,80	680
52,5—48,7	50,6	0,5974	2,45	4,10	1,09	4,47	447
48,7—43,2	46,0	0,7486	1,90	2,55	1,08	2,75	275
43,2—38,2	40,7	0,7901	1,40	1,77	1,08	1,91	191
38,2—36,2	37,2	0,2708	0,40	1,48	1,07	1,58	158
36,2—30,8	33,5	0,7996	0,65	0,81	1,07	0,87	87
30,8—27,0	28,9	0,6310	0,35	0,55	1,07	0,59	59
27,0—21,5	24,3	0,8000	0,24	0,30	1,07	0,32	32
21,5—15,5	18,5	0,9001	0,12	0,13	1,07	0,14	14,0
15,5—11,2	13,4	0,6466	0,06	0,093	1,07	0,062	6,2
11,2— 4,8	8,0	1,0251	0,03	0,029	1,07	0,031	3,1
4,8— 0,0	2,4	0,5170	0,00	0,000	1,07	0,000	0,0

Diskussion des Versuchsergebnisses: Da die Df.geschwindigkeit in Wasser und in Kieselgel ziemlich gleich ist, setzen wir $\delta = 1$.

Nehmen wir drei Querschnitte, die je 1 cm auseinander liegen, so wird

$$\xi = 1\text{ cm} \quad \text{und} \quad \frac{s_1 + s_3}{s_2} = e + e^{-1} \simeq 3{,}1,$$

bei 0,5 cm Abstand

$$\xi = 0{,}5\text{ cm} \quad \frac{s_1 + s_3}{s_2} = \sqrt{e} + \frac{1}{\sqrt{e}} = 2{,}25.$$

Nach Fig. 8 schreiben wir die interpolierten Konzentrationen für je 0,5 cm Abstand nochmals heraus und prüfen an Hand dieser Zusammenstellung die Forderung der Theorie.

cm	Konzentration s
1	3,5
1,5	8
2	18
2,5	35
3	64
3,5	110
4	180
4,5	270
5	450
5,5	1000

$\xi = 1{,}0$ cm	ber.	$2 \mathfrak{Cos}\, 1$	$\simeq 3{,}1$
	gef.	$(3{,}5 + 64) : 18 = 3{,}7$	
		$(18 + 180) : 64 = 3{,}1$	
		$(64 + 450) : 180 = 2{,}9$	
$\xi = 0{,}5$ cm	ber.	$2 \mathfrak{Cos}\, 0{,}5$	$\simeq 2{,}25$
	gef.	$(3{,}5 + 18) : 8 = 2{,}7$	
		$(8 + 35) : 18 = 2{,}4$	
		$(18 + 64) : 35 = 2{,}3$	
		$(35 + 110) : 64 = 2{,}3$	
		$(64 + 180) : 110 = 2{,}2$	
		$(110 + 270) : 180 = 2{,}1$	
		$(180 + 450) : 270 = 2{,}3$	
		$(270 + 1000) : 450 = 2{,}8$	

Wir haben der Einfachheit halber die Df.-geschwindigkeit in Wasser und in Kieselgel gleichgesetzt, was auch wohl mit großer Näherung zutrifft. Obendrein wurde auch angenommen, daß sie nicht konzentrationsabhängig sei. Ferner wurde noch die weitere vereinfachende Annahme gemacht, daß die Konzentration in jedem horizontalen Querschnitt des Zylinders konstant sei. Dies ist nun sicherlich nicht der Fall, sondern die Flächen gleicher Konzentration werden etwa zuckerhutförmige Kegel bilden, die ihre Spitze dem im Wasser liegenden Ende zukehren.

In der Wärmelehre liegen die nicht unerheblichen Schwierigkeiten beim analogen Despretzschen Versuch in der Trennung der inneren und äußeren Wärmeleitfähigkeit.

In Anbetracht der Schwierigkeit, die theoretischen Voraussetzungen im Experiment zu verwirklichen, kann man mit dem Versuchsergebnis zufrieden sein und das cos-hyp-Gesetz als bestätigt ansehen.

Durch das hydraulische Modell ist der eben behandelte Fall nicht darstellbar, da er nicht die gewöhnliche Differentialgleichung (1) zur Grundlage hat. Zur modellmäßigen Darstellung müßte man die Kapillaren zwischen den einzelnen Röhren als T-Stücke ausbilden, die durch das offene Ende Flüssigkeit ins Freie abströmen lassen. Die abströmende Menge wäre der Niveauhöhe proportional, wie es die hier maßgebende Differentialgleichung verlangt.

Zusammenfassung.

Es wird ein hydraulisches Modell angegeben, das den Ablauf von Diffusionsvorgängen übersichtlich wiedergibt. Vektoranalytisch wird die formale Identität der Diffusionsströmung und der Strömung im hydraulischen Modell bewiesen.

Es werden für 10 Diffusionsfälle Konzentrationsfelder und Massenbewegung berechnet, Modellversuche ausgeführt und verschiedene Fälle durch Diffusionsversuche in Kieselgallerten verifiziert.

Durch Diagramme und Modellversuche wird der Leser in den Stand gesetzt, ohne jede Rechnung selbst komplizierte Fälle numerisch bestimmen zu können.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Neue Arbeiten über Aerosole 1941—1942

(Staub, Rauch, Nebel).

(Schluß)

Von Karl A. G. Meyer (Husum).

(Eingegangen am 6. Juli 1943)

Schrifttum.

1. M. W. Alexejewa und B. Andronow, Absorption von Schwefelsäurenebeln. Laboratoriumsprax. (russ.) **16**, 18 (1941).
2. H. Altschuh, Der Windsichter, seine Arbeitsweise und Anwendung. Kali, Verwandte Salze und Erdöl **35**, 94 (1941).
3. N. Andrejew, Über die Gültigkeit der Phasenregel für Aerosole aus wasserlöslichen Stoffen. Colloid J. (russ.) **6**, 831 (1940) (siehe auch Gurewitsch, Nr. 92).
4. P. d'Ans, Die Zerstäubungstrocknung und ihr Einsatz in der Industrie. Chem. Apparatur **28**, 49 (1941).
5. M. v. Ardenne, Über ein 200 kV Universalelektronenmikroskop mit Objektabschattungsvorrichtung. Z. Physik **117**, 657 (1941).
6. M. v. Ardenne, Neuere Arbeiten am Universal-

elektronenmikroskop. Forsch. u. Fortschr. **18**, 32 (1942).
7. M. v. Ardenne und D. Beischer, Zur elektronenmikroskopischen Abbildung feiner Reaktionsschichten auf Metalloxydrauchkristallen. Kolloid-Z. **102**, 127 (1943).
8. M. v. Ardenne und K. Endell, Das Schmelzen der Klinkermineralien C_3A und C_4AF, sowie der Fraktion kleiner als 3 μ einiger Portlandzementklinker im Erhitzungsübermikroskop. Zement **31**, 313 (1942).
9. M. v. Ardenne und U. Hoffmann, Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen über die Struktur von Rußen. Z. physik. Chem., Abt. B **50**, 1 (1941).
10. A. Arras, Abscheidung von metallhaltigem Flugstaub durch Elektrofilter. Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **20**, 27 (1941).
11. C. M. Ashley, Gasreinigungsapparaturen. Chem. metallurg. Engng. **47**, 321 (1940).
12. R. Auerbach, Feinste Zerteilungen und ihre technischen Anwendungen. Chem. Fabrik **11**, 205 (1938).
13. R. Auerbach, Kavitation als Verfahrenstechnik. Chem. Techn. **15**, 107 (1942).
14. D. Bachmann, Die Entwicklung der Schwingmühle. Chem. Techn. **15**, 195 (1942).
15. A. H. Baker und S. Finn, Hydratisierung von Kohlendioxyd und ihr Einfluß auf die keimtötende Wirkung von Hypochloritaerosolen. Nature (London) **146**, 747 (1940) (siehe auch Youle, Nr. 219).
16. G. Balestra und E. Molfino, Veränderungen in der Lunge bei Arbeitern, die mit der Aufarbeitung der Naphthaaschen auf Vanadium beschäftigt sind, durch Staub. Rass. Med. appl. Lavoro ind. **13**, 5 (1942).
17. T. Bauer und J. Hagen, Explosions- und Gesundheitsgefahren beim Vermahlen von Ferromangan. Arbeitsschutz **1942**, 112.
18. S. Berg, Untersuchung über Korngrößenverteilung. Kolloid-Beih. **53**, 149 (1941); Ingeniören **49**, 81 (1940); Ingeniörvidensk. Skr. **1940**, 2.
19. S. Berg, Die Tauchwaagenmethode zur Bestimmung der Korngrößenverteilung. Ber. Dtsch. keram. Ges. **23**, 271 (1942).
20. H. Berger, Die Entzündung organischer Stoffe durch verdichteten Sauerstoff. (S) Arbeitsschutz **1940**, 317.
21. H. Berger, Die Feuergefährlichkeit des Zinkstaubes. Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **20**, 475 (1941).
22. H. Berger, Die Entzündungen in verdichtetem Sauerstoff durch feste und flüssige Teilchen. (S) Arbeitsschutz **1942**, 57.
23. H. Bernstorff, Die Pulvermetallurgie, ihre Grundlagen und Anwendungen. Chem. Techn. **16**, 89f. (1943).
24. A. v. Biehler, Staubbekämpfung in der Photofabrik. Photographische Ind. **37**, 62 (1940).
25. S. C. Blacktin, Die Reinigung von Luft und Gas durch thermische Abstoßung. J. Soc. chem. Ind. **59**, 153 (1940).
26. S. C. Blacktin, Explosionen von Metallstäuben. (S) Chem. Age **45**, 12 (1941).
27. S. C. Blacktin, Explosionsgefahren bei gepulverten Metallen. Metal Ind. (London) **60**, 416 (1942).
28. S. C. Blacktin, Selbstverschuldete Staubexplosionen. Direkte und indirekte Ursachen. (S) Chem. Age **47**, 53 (1942).
29. R. Bommert, Die Staubgefahr in der Thüringschen Dachschieferindustrie und Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung. Staub **1941**, 163.
30. H. J. Born und K. G. Zimmer, Untersuchungen an Schwebstoffiltern. Gasmaske **12**, 25 (1940).
31. B. v. Borries, Die Übermikroskopie. Stahl u. Eisen **61**, 725 (1941).
32. J. P. van Braam-Houckgeest, Absorption von Nebeln und Gasen. Chem. Weekbl. **39**, 276 (1942).
33. B. Braig, Rauchgasreinigung durch Flugaschen-Naßabscheider. Wärme **63**, 243 (1940).
34. A. Brandt, Die technische Beseitigung des Staubes mit besonderem Hinweis auf Atemmasken. Bull. Amer. ceram. Soc. **20**, 123 (1940).
35. D. W. Bransky und F. Diwoky, Absorption von Schwefelsäurenebeln durch eine Schaumphase. Chem. metallurg. Engng. **47**, 541 (1940).
36. J. Bricard, Koagulation von Magnesiumoxydrauch. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **211**, 278 (1940).
37. J. Bricard, Bestimmung der Tropfenzahl in der Volumeinheit und die relative Feuchtigkeit in den Wolken. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **214**, 439 (1942).
38. H. V. Briscoe, Die chemischen Eigenschaften technischer Silikatstäube. J. Roy. Soc. Arts **88**, 104 (1939).
39. T. Bruce, Die Silikose als Berufskrankheit in Schweden. Acta med. scand., Suppl. **129**, 1 (1942).
40. E. Brüche, 10 Jahre Elektronenmikroskopie bei der AEG. AEG-Mitt. **1940**, 302.
41. E. Brüche, Das elektrostatische Übermikroskop, eine deutsche wissenschaftliche Leistung. Vierjahresplan **5**, 377 (1941).
42. E. Brüche, Die Auflösungsgrenze des Emissions-Elektronenmikroskopes. Kolloid-Z. **100**, 192 (1942).
43. E. Brun und M. Pauthenier, Untersuchung der Struktur des Nebels mit Hilfe eines ionisierten elektrischen Feldes. J. Physique Radium **2**, 4 (1941).
44. D. Brunt, Die künstliche Zerstreuung von Nebel. J. sci. Instruments **16**, 137 (1939).
45. H. Cauer, Chemische Studien über die Bedeutung der Gesteinsstaubteilchen als Sublimationskerne in der freien Atmosphäre. Bioklimat. Beibl. **3/4**, 90 (1941).
46. H. Cauer und G. Cauer, Studien über den Chemismus der Nebelkerne in Oberschreiberhau. Balneologe **8**, 345 (1941).
47. R. Chase, Methoden der Luftreinigung. (S) Paper Trade J. **111**, 29 (1940).
48. K. Clusius, Staubabscheidung durch Thermodiffusion. Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1941**, 23.
49. A. Colburn und A. Edison, Die Diffusion als bestimmende Größe bei Vorgängen in technischen Anlagen. Verhinderung von Nebelbildung in Kondenskühlern. Ind. Engng. chem., ind. Edit. **33**, 457 (1941).
50. A. Cotton, Bemerkung zur Arbeit von Pauthenier und Brun (Nr. 157). C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **212**, 1084 (1941).
51. D. Cummings, Vorschläge zur Bekämpfung der Silikose im Bergbau. (S) Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **141**, 288 (1940).
52. W. Dawihl, Die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen der Pulvermetallurgie und

ihrer Anwendungsgebiete. Stahl u. Eisen **61**, 909 (1941).
53. G. Decker und C. Drake, Vorversuche über die Verwendung von Dinitro-o-kresolstäuben zur Bekämpfung von Heuschrecken. Iowa State Coll. J. Sci. **14**, 345 (1940).
54. F. Dornbrook, Leistungssteigerung bei der Verfeuerung von Kohlenstaub. Trans. A. S. M. E., Fuels Steam Power **63**, 261 (1941).
55. E. Dunn, M. Kushner und C. Baier, Einfluß von Korngröße und Kornform auf die Farbenkonsistenz. Farben-Ztg. **47**, 138 (1942).
56. C. Edeling, Das Verfahren der Zerstäubungstrocknung. Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1942**, 49.
57. W. Ehrhardt, Wege zur Bekämpfung der Staubgefahr. Gasmaske **13**, 7 (1941).
58. H. Eisenbarth, Das neue Auer-Frischluftgerät für Farbspritzer. Gasmaske **13**, 24 (1941).
59. W. Eitel, Elektronenmikroskopische Zementforschung. Zement **31**, 489 (1942).
60. J. Engel, Allgemeines über Ausführung von Flugstaubmessungen. Wärme **64**, 277ff. (1941).
61. J. Erkama, Über das Elektronenmikroskop und seine Anwendungsmöglichkeiten. Suomen Kemistilehti **14**, 47 (1941).
62. G. Fairs, Entfernung von Säurenebeln. J. Soc. chem. Ind. **60**, 141 (1941).
63. A. Ferranini, Über Pneumosklerose der Schwefelgrubenarbeiter. Rass. Med. appl. Lavoro ind. **12**, 553 (1941).
64. C. Ficai, Eine Methode zur Bestimmung der vernebelnden Eigenschaften von künstlichen Nebeln und Rauch. Riv. d'artiglieria e genio **1938**, 1.
65. G. E. Foxwell, Physikalische und chemische Behandlung von festem Brennstoff. Das Problem der Staubentfernung. Chem. Age **43**, 181 (1940).
66. F. Fraas und O. Ralston, Elektrostatische Trennung fester Körper. Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **32**, 600 (1940).
67. F. Frey, Über die Kondensation von Dämpfen in einem Trägergas. Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 83 (1941).
68. R. Fricke und H. Müller, Zur allotropen Umwandlung feinverteilter Metalle auf Trägersubstanz. Naturwiss. **30**, 439 (1942).
69. G. Gärtner, Vergleichende Untersuchungen über die Lungengefährlichkeit von natürlichen und künstlichen Schleifsteinen in Schleifereien. Oberflächentechn. **18**, 49 (1941).
70. E. Galvez Laguarta, Eine Kompensationsmethode zur Bestimmung von Mizellgrößen. Kolloid-Z. **99**, 85 (1942); **101**, 165 (1942); **102**, 268 (1942).
71. L. U. Gardner, Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Silikose. Industrial Med. **9**, 45 (1940).
72. L. U. Gardner und Mitarbeiter, Prüfung von atmosphärischem Staub in siebzehn Zementbetrieben. Wirkung auf die Lungen von 2200 Arbeitnehmern. J. ind. Hyg. Toxicol. **21**, 279 (1939).
73. L. U. Gardner und Mitarbeiter, Versuche über die Schutzwirkungen von Al-Verbindungen gegen Silikose. Bull. Amer. ceram. Soc. **20**, 281 (1941).
74. J. R. Gies, Entwicklung und Stand der elektrischen Hochofengasreinigung. Dtsch. Techn. **9**, 134 (1941).
75. G. Gerstel, Systematische Untersuchungen an Staublungen, IV. Über den Eisengehalt der Lungen von 131 Arbeitern aus Staubbetrieben, zugleich die Frage der gegenseitigen Beeinflussung der Anteile von Staubgemischen. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 616 (1941).
76. F. Gille, Über Kornfeinheitsmessungen an Hochofenschlacken und Zementen, besonders im Gebiet unter 10 μ. Zement **29/30**, 316 (1942).
77. F. Gille, Näherungsfunktionen von Kennlinien und Oberfläche des Mahlgutes. Zement **31**, 331 (1942).
78. H. Glaser, Explosion einer Staubkammer für Eisenstaub. Arbeitsschutz **1941**, 134.
79. H. Glaser, Eigenbewegung von Staub in strömenden Gasen. Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1941**, 94.
80. C. H. Glaser, Die Hochofengasreinigung. Iron Steel Engr. **18**, 46 (1941).
81. K. Gösele, Wirbelsichter zur Herstellung verschiedener Kornfraktionen eines Pulvers. Z. Ver. Dtsch. Ing. **84**, 844 (1940).
82. K. L. Goodall, Heilmittel und Schutz gegen industriellen Staub. (S) J. sci. Instruments **19**, 33 (1942).
83. E. L. Gooden, Insektizide Schwefel des Handels. Mittlere Teilchengröße durch Luftdurchdringung bestimmt. Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **33**, 1452 (1941).
84. E. L. Gooden und C. M. Smith, Messung der mittleren Teilchendurchmesser von Pulvern. Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **12**, 479 (1940).
85. G. Gowalewsky, Zur Symptomologie der Aluminium-Staublunge. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 384 (1940).
86. H. Greenwald, Neuere Entwicklungsrichtung in der Anwendung von Gesteinsstaub zur Verhütung von Staubexplosionen in Kohlengruben. Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **139**, 87 (1940).
87. H. Greenwood, Metallpulver als Kunstharzfüllstoffe. Plastics **5**, 51ff. (1941).
88. J. Griffiths und T. Jones, Die Bestimmung des Staubgehaltes in Grubenwettern. Colliery Guard J. Coal Iron Trades **160**, 671 (1940).
89. F. Groenveld, Die Entstehung von Industriestaub. Ingenieur ('s Gravenhage) **56**, 23 (1941)
90. W. Grundmann, Die Staubmessung. Arch. techn. Mess. **126**, 152 (1941).
91. W. Grundmann, Verfahren und Geräte zur Bestimmung der Staub- und Kernbeimengungen der Luft. (Glasinstrumentenkunde Bd. **5**) (Weimar 1942).
92. J. D. Gurewitsch, Bemerkung zur Arbeit von N. N. Andrejew. Colloid J. (russ.) **7**, 189 (1941) (siehe Nr. 3).
93. J. D. Gurewitsch und N. Filimanow, Gleichgewichtsfragen bei Aerosolen II. Das Aerosol von Ammoniumchlorid. Colloid J. (russ.) **7**, 53 (1941).
94. K. Guthmann, Stand und Entwicklung der Hochofengasreinigung in den letzten zehn Jahren. (S) Stahl u. Eisen **61**, 865 (1941).
95. C. Hadjioloff, Zur Frage der Entstehung der schweren Staublungenerkrankungen. Med. Klin. **36**, 894 (1940).
96. G. Haegermann, Über die Größenordnung des Kleinstkornes von gemahlenen Portlandzementklinkern. Zement **31**, 441 (1942).

97. H. Hagen, Zur Frage der Gesundheitsgefährdung bei der Herstellung und Verarbeitung von „Glasfaser". Arbeitsschutz **1942**, 308.
98. J. S. Hales, Die Messung der Rauchdichte. Ein neues Kapnometer. Fuel Sci. Pract. **19**, 231 (1940).
99. J. W. Halley, Bleirauchkonzentration in der Luft beim Schmieden, Schweißen und autogenen Schneiden von bleihaltigem Stahl, experimentelle Untersuchungen. J. ind. Hyg. Toxicol. **23**, 100 (1941).
100. W. Harris, Modifiziertes Okularmikrometer zur Staubzählung. J. ind. Hyg. Toxicol. **23**, 148 (1941).
101. G. Haß und H. Buskup, Der Staub in der Industrie der Steine und Erden. (Schriften des Fachamtes Steine und Erden Bd. 6) (Berlin 1942.)
102. J. H. Hellmers und H. Udluft, Mineralogische Untersuchungen zur Silikosefrage. Jahrb. Preuß. geol. Landesanst. **59**, 727 (1939).
103. K. Heß, H. Kiessig und J. Gundermann, Röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchung der Vorgänge beim Vermahlen von Zellulose. Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 64 (1941).
104. U. Hofmann, A. Ragoss und F. Sinkel, Die Struktur der Kolloide des feinkristallinen Kohlenstoffs. Kolloid-Z. **96**, 231 (1941).
105. F. Hollmann, Draeger-Farbspritzschutzgerät mit Preßluftversorgung. Draeger-H. **208**, 4475 (1941).
106. B. Holmsen, Apparate für Staubuntersuchungen in Verbindung mit Silikose. Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi **1**, 165 (1941).
107. B. Holmsen, Die verschiedenen Typen von Grubenstaub und anderem Staub. Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi **2**, 63 (1942).
108. W. Hortsch, Staublungenerkrankungen bei der Gewinnung und Bearbeitung von Porphyr und Porphyrtuffen. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **11**, 160 (1941).
109. G. Hüttig, Die Struktur von gefritteten Pulvern. Angew. Chem. **54**, 312 (1941); Kolloid-Z. **96**, 227 (1941).
109a. G. Hüttig, Die Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern, welche aus einer einzigen Komponente bestehen. Kolloid-Z. **97**, 281 (1941); **98**, 6, 263 (1942).
110. W. Husse, Prüfung der Rauchgasfestigkeit von Anstrichen. Farben-Ztg. **47**, 30 (1942).
111. H. Israel und M. Krestan, Zur Methodik der luftelektrischen Messung II. Zählung der Kondensationskerne. Gerlands Beitr. **58**, 73 (1941).
112. R. Jäger und F. Jäger, Kolloidchemisches und histochemisches zur Frage der Lungenschädigung durch Al-Staub. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **11**, 117 (1941).
113. C. Jensen, Die Schwankungen der atmosphärischen Lichtdurchlässigkeit. Scientia (Milano **36**, 108 (1942).
114. H. Jensen, Das Clusius-Dickelsche Trennrohr und die physikalisch-mathematische Theorie seiner Wirkungsweise und Leistungsfähigkeit. Angew. Chem. **54**, 405 (1941).
115. N. Jermolenko, Neue Methode zur Bestimmung der Haftfähigkeit von staubförmigen Substanzen (Insektizide). Z. chem. Ind. (russ.) **18**, 25 (1941).
116. H. Jesser und E. Thomae, Jod-Luft-Untersuchungen. Z. analyt. Chem. **125**, 89 (1943).
117. K. W. Jötten, Silikose. (S) Chem. and Ind. **59**, 510 (1940).
118. K. W. Jötten, Zur Frage der Schädigung der Anwohnerschaft durch den Abrauch und die Abgase von Industriebetrieben. Arch. Hyg. Bakteriol. **125**, 239 (1941).
119. K. W. Jötten, Ein experimenteller Beitrag zur Frage der Bedeutung der freien kristallinischen Kieselsäure für das Zustandekommen und die Verhütung von Silikose und Tuberkulose. Arbeitsschutz **1941**, 194.
120. K. W. Jötten und E. Eickhoff, Zur Frage der Lungengefährlichkeit des Aluminiumstaubes. (S) Arbeitsschutz **1942**, 102.
121. F. Jones, Röntgenographische Methode zur Messung der Teilchengröße. (S) J. sci. Instruments **18**, 157 (1941).
122. K. Kähler, Wolken und Gewitter (Leipzig 1941).
123. E. Kahlau, Die pathologisch-anatomischen Lungenveränderungen nach gewerblicher Einatmung reinen Aluminiumstaubes. Frankf. Z. Pathol. **55**, 364 (1941).
124. K. Kammermeyer und J. Binder, Teilchengrößenbestimmung durch Sedimentation. Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **13**, 335 (1941).
125. W. Kerstan, Industriestaub in Glashütten. Sprechsaal, Keram., Glas, Email **74**, 330 (1941).
126. E. Kinder, Über das magnetische Jochlinsenübermikroskop und einige Anwendungen in der Kolloidchemie. Kolloid-Z. **95**, 326 (1941).
127. F. Koelsch, Schädigungen der Luftwege durch Al-Staub. Arbeitsschutz **1941**, 462.
128. F. Koelsch, Eisenstaublungen bei Elektroschweißern. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 519 (1941).
129. F. Koelsch, Über Staublungenerkrankungen. (S) Hippokrates **13**, 591 (1942).
130. A. Krebs, Künstlich ionisierte Luft als biologisch-medizinischer Faktor. Balneologe **8**, 97 (1941).
131. J. Kühn, Übermikroskopische Untersuchungen an Asbeststaub und Asbestlungen. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 473 (1941).
132. R. Ladisch, Experimentelle Untersuchungen über die Trocknung von quellenden Substanzen im Zerstäubungstrocknungsverfahren. Chemiker-Ztg. **66**, 156 (1942).
133. H. Lauterbach, Versuche zur Gewinnung von Kadmium aus Flugstauben der Bleihüttenwerke auf elektrolytischem Wege. Metall u. Erz **38**, 93 (1941).
134. J. A. v. Liempt, Das Trocknen von Gasen. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **61**, 341 (1942).
135. P. Lissowski, Die Ladung von Aerosolteilchen in einer bipolaren Ionenatmosphäre. Acta physicochim URSS. **13**, 157 (1940).
136. E. Lundgren, Das Elektronenmikroskop und seine jüngsten Eroberungen. (S) Tekn. Tidskr. **71**, 29 (1941).
137. H. Mahl, Über das elektrostatische Elektronenübermikroskop und einige neue Ergebnisse auf metallurgischem Gebiet. Z. Metallkunde **33**, 68 (1941).
138. A. Matagrin, Die Atemschutzgeräte in den Vereinigten Staaten. Rev. Chim. ind. Monit. sci. Quesneville **48**, 199 (1939).
139. W. Matla, Die Verwendung von Staubmasken als ergänzende Staubbekämpfungsmaßnahme. Ingenieur ('s Gravenhage) **56**, 19 (1941).
140. F. Mayer, Versuche zur Bekämpfung von Kohlenstaubexplosionen mit Wasser und Gesteinsstaub. Glückauf **77**, 393 (1941).

141. O. Mayr, Bewegungs- und Mischvorgänge bei mehlförmigen Stoffen in Silos. Zement **31**, 249 (1942).
142. R. Meldau, Zur Kenntnis des Luftplanktons. Staub **14**, 317 (1940).
143. R. Meldau und M. Teichmüller, Übermikroskopische Beobachtungen an schwinggemahlenen Kohlenstauben verschiedenen Entkohlungsgrades. Öl Kohle Erdöl Teer **37**, 751 (1941).
144. W. Middel, Gewinnung von Jod und Kaliumchlorid aus Hochofenflugstaub. Chemie **55**, 239 (1942).
145. H. Mohler, Über Atemfilter. Protar **7**, 89 (1941).
146. P. Moll, Bleistaub und dessen Herstellungsverfahren. (S) Batterien **9**, 9 (1940).
147. O. Monnett, Rauchlose Brennstoffe. Rauchvorschriften. Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **33**, 839 (1941).
148. H. Müller und E. Ruska, Ein Übermikroskop für 220 kV Strahlspannung. Kolloid-Z. **95**, 21 (1941).
149. A. Nishnik, Thermische Anreicherung von Kadmiumstaub. Ber. Inst. physik. Chem. Akad. Wiss. Ukr. SSR. (russ.) **7**, 179 (1940).
150. H. Nitka, Über die Entstehung, die Beseitigung und die Gefährlichkeit elektrostatischer Aufladungen. Beiheft. Z. Ver. Dtsch. Chem. Nr. 42 (Berlin 1941).
151. P. Noss, Grundsätzliche Betrachtungen über die Staubentwicklung in Feuerungen. Abfassung von Gewährleistungen und Durchführung von Abnahmeversuchen an Entstaubungsanlagen. Wärme **64**, 310 (1941).
152. R. Olbrich, Feinstmahlung von Metallstäuben in der Schwingmühle und ihre mikroskopische Gestalt. Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1942**, 23.
153. H. Opitz, Entstäubungsfragen in der Textilindustrie. Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhüt. **29**, 108 (1942).
154. R. Papault, Der gegenwärtige Stand der Kolloidchemie und ihre wichtigsten Anwendungen. (S) Génie civil **119**, 257 (1942).
155. M. Pauthenier und E. Brun, Zählung von Nebeltröpfchen mit Hilfe eines elektrischen Feldes. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **211**, 295 (1940). Métaux et Corros. **15**, 63 (1940).
156. M. Pauthenier und E. Brun, Elektrisches Verfahren zur Umwandlung von einem Aerosol in ein Organosol. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **213**, 313 (1941).
157. M. Pauthenier und E. Brun, Elektrische Methode zur statischen Bestimmung des Durchmessers von Nebeltröpfchen. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **212**, 1081 (1941) (siehe auch Cotton, Nr. 50).
158. G. Peters, Die hochwirksamen Gase und Dämpfe in der Schädlingsbekämpfung. Sammlung chem. und chem. techn. Vorträge Heft 47a (Stuttgart 1942).
159. J. Petrjanow, M. Tichomirow und N. Tunitzki, Über den Einfluß von oberflächenaktiven Substanzen auf die Bildung und Koagulation von Aerosolen. J. physik. Chem. (russ.) **15**, 811 (1941).
160. A. Pettet und F. Lane, Studie über die chemische Zusammensetzung von Holzrauch. J. Soc. chem. Ind. **59**, 114 (1940).
161. W. Porspelow, Gasreinigung in der Fabrik „Magnesit". Feuerfeste Mater. (russ.) **8**, 567 (1940).
162. N. Prawdin, Zur Beurteilung der Toxizität von toxischen industrieilen Stäuben. J. Pharmacol, Toxicol. USSR. **3**, 17 (1940).
163. S. Pupko, Das Elektronenmikroskop. (S) Fortschr. physik. Wiss. (russ.) **24**, 487 (1940).
164. W. Rabe, Bau und Betrieb einer zweistufigen elektrischen Hochofengas-Reinigungsanlage. Stahl u. Eisen **61**, 1079 (1941).
165. A. Rabinowitsch, Stabilität von kolloiden Systemen. (S) Fortschr. Chem. (russ.) **10**, 16 (1941).
166. E. Rammler, Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche des Mahlgutes. Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrentechn. **5**, 150 (1941).
167. R. Rasmussen, Über Schallabsorption in Nebel und in anderen inhomogenen Medien. Fysisk Tidskr. **39**, 51 (1941).
168. E. Regner, Versuche über die Kondensation und Sublimation des Wasserdampfes bei tiefen Temperaturen. Schr. Dtsch. Akad. Luftfahrtforschg. **37**, 17 (1941).
169. H. Remy, Absorption von Nebeln durch Flüssigkeiten. Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1941**, 28.
170. E. Richardson, Anwendung der Teilchengrößenanalyse. Nature (London) **148**, 714 (1941).
171. G. Riedel und H. Ruska, Übermikroskopische Bestimmungen der Teilchenzahl eines Sols über dessen aerodispersen Zustand. Kolloid-Z. **96**, 86 (1941).
172. G. Roberts, Einfluß der Teilchengröße auf Eigenschaften und Abreißfestigkeit rußgefüllten Kautschuks. India Rubber Wld. **101**, 39 (1940).
173. A. Robertson und Mitarbeiter, Rauchmessung und Leistungsbestimmung von technischen Luftfiltern. Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **13**, 331 (1941).
174. W. Röhrl, Besonderheiten des Röntgenbildes und Verlauf der Silikose der Elbsandsteinarbeiter. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **11**, 381 (1942).
175. F. Rowley und R. Jordan, Vorhersage von Staubkonzentrationen. Heat Treat. Forg. **12**, 699 (1940).
176. F. Rüb, Entstaubungsanlagen in der keramischen Industrie. Keram. Rdsch. Kunst-Keram. **50**, 105 (1942).
177. J. Sanderson, Die Aufhellung von Nebel durch infrarotes Licht. Physic. Rev. **57**, 1060 (1940).
178. F. Sauerwald, Der heutige Stand der Metallkeramik (Pulvermetallurgie). Metallwirtsch. Metallwiss. Metalltechn. **20**, 648 (1941).
179. G. Schikorr, Das atmosphärische Rosten. Korros. u. Metallschutz. **17**, 305 (1941).
180. G. Schikorr und J. Schaller, Das Rosten des Eisens im chemischen Laboratorium. Österr. Chemiker-Ztg. **45**, 135 (1942).
181. J. M. Schmecker und I. J. Kabatschnik, Maßnahmen zur Verbesserung der Atmosphäre im Gebiet der Fabrik von „Krassny Chimik". Z. chem. Ind. (russ.) **17**, 39 (1940).
182. H. R. Schmidt, Gesundheitsprobleme bei Glas- und Keramikarbeitern. (S) Sprechsaal Keram., Glas, Email **75**, 150 (1942).
183. U. Schmidt, Einfluß der Staubart auf die Versuchsergebnisse mit Luftfiltern. Z. Ver. Dtsch. Ing. **85**, 800 (1941).
184. W. Schmidt, Ein statistischer Beitrag zu Thomasmehlerkrankungen der oberen und tieferen Luftwege. Arbeitsschutz **1941**, 218.

185. H. Schramm, Silikose der Hafenmacher der schlesischen Glasindustrie. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 46 (1941).
186. H. Schultzky, Verfahren zur Teer- und Staubbestimmung in Gasen. Motortechn. Z. **4**, 313 (1942).
187. M. J. Schuursma, Fluorvergiftung infolge von Luftverunreinigung durch eine Superphosphatfabrik. Chem. Weekbl. **38**, 583 (1941) (siehe auch Stas, Nr. 191).
188. G. Simpson und G. Robinson, Die Elektrizitätsverteilung in Gewitterwolken, II. Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A **177**, 281 (1941).
189. C. Sluhan, Aerosol-Netzmittel, ihre Eigenschaften und Verwendung. Chem. Industries **47**, 284 (1940).
190. O. Sommer, Atemschutz beim Farbspritzen. Draeger-H. **208**, 4475 (1941).
191. M. Stas, Fluorvergiftungen durch Rauchgase und Staub einer Superphosphatfabrik. Bestimmung des Fluoridgehaltes der Ablagerung auf Pflanzen. Chem. Weekbl. **38**, 585 (1941) (siehe auch Schuursma, Nr. 187).
192. F. Stolze, Untersuchung einer Laboratoriums-Kugelmühle mit Rechenklassieren. Metall u. Erz **39**, 206 (1942).
193. K. E. Stumpf, Über die Zersetzung von Eisenpentakarbonyl-Dampf mit Sauerstoff und die Bildung von Primärteilchen aerokolloider Systeme. (V) Chemie **55**, 158 (1942).
194. P. Talmey, Die Feuergefährlichkeit von Ruß. Paint, Oil chem. Rev. **103**, 18 (1941).
195. L. F. Taylor, Die Auswertung von Siebanalysen. (S) Ind. Chemist chem. Manufacturer **16**, 285 (1940).
196. F. Thönnesen, Die Naßreinigung von Hochofengas. Stahl u. Eisen **62**, 61 (1942).
197. M. Trice, Der Gesundheitszustand von Ziegeleiarbeitern in Nordcarolina. Bull. Amer. ceram. Soc. **20**, 130 (1941).
198. R. Tucker, Rauchlose Brennstoffe. Rauchbekämpfung in St. Louis. Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **33**, 836 (1941).
199. U. Tunitzki, W. Sarinski und I. Petrjanow, Über die Entladung von Aerosolen in einer bipolar ionisierten Atmosphäre. J. physik. Chem. (russ.) **14**, 542 (1940); Acta physicochim. URSS. **13**, 327 (1940).
200. H. Udluft, Die mineralogischen Grundlagen der Silikosefrage, besonders auch hinsichtlich der Silikose in der keramischen Industrie. (S) Keram. Rdsch. Kunst-Keram. **50**, 127 (1942).
201. G. Vecco, Die Reinigung der Rauchgase. Calore **14**, 49 (1941).
202. H. Vetter, Eine Klein-Laboratoriums-Kugelmühle. Fette u. Seifen **47**, 424 (1940).
203. E. Vigliani, Silikosen in Stahlgießereien. Rass. Med. appl. Lavoro ind. **11**, 345 (1940).
204. J. G. de Voogd und H. Tadema, Angriff auf Schornsteine und Abzugsrohre durch Rauchgase. Brennstoff u. Wärmewirtsch. **23**, 189 (1941); Gas (Düsseldorf) **13**, 110ff. (1941).
205. B. Waeser, Fortschritte auf dem Gebiete der großtechnischen Betriebsapparaturen, 13. Gasbehandlung. (S) Chem. Fabrik **14**, 214 (1941).
206. B. Waeser, Die Betriebseignung von Mahlanlagen. Chem. Apparatur **28**, 52 (1941).
207. B. Waeser, Neuere Patente über synthetische organische Pflanzenschutzmittel. (S) Kolloid-Z. **94**, 128, 243 (1941).
208. R. Waite, Ein Laboratoriums-Zerstäubungstrockner. Chem. and Ind. **59**, 659 (1940).
209. K. Wallert, Staubmessungen im Taunus. Balneologe **9**, 113 (1942).
210. E. Wall, Die Entstehung der Schneeskelette und die verschiedenen Oberflächenformen bei Vergraupelung und Vereisung. Meteorol. Z. **58**, 294 (1941).
211. W. B. Wiegand, Größe und Gestalt kolloider Kohleteilchen nach Messungen mit dem Elektronenmikroskop. Rubber Age (New York) **47**, 309 (1940).
212. W. B. Wiegand, Weitere Elektronenmikroskopstudien an kolloiden Rußen und die Rolle der Oberfläche bei der Verstärkung von Kautschuk. India Rubber Wld. **105**, 270 (1941).
213. P. Wiesner, Wesen und Wege der praktischen Flugstaubbekämpfung bei Dampfkesselanlagen. Wärme **64**, 328 (1941).
214. F. C. Wijffels, Einige Mitteilungen über die Staubbekämpfung in den Untertageanlagen einer Steinkohlengrube. Ingenieur ('s Gravenhage) **56**, 13 (1941).
215. A. Winkel, Die elektrische Polarisierbarkeit von Stauben und ihre Bedeutung für die Elektrofiltration. Melliand Textilber. **22**, 183 (1941); Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1941**, 1.
216. H. Witzmann, Theoretische Grundlagen der Filtration unter besonderer Berücksichtigung der Aerosolfiltration. Kolloid-Z. **95**, 102 (1941).
217. K. Wolf und H. Rumpf, Sichtwirkung einer ebenen spiralförmigen Luftströmung. Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1941**, 29.
218. K. Würzner, Spezifische Oberfläche. Zement **30**, 712 (1941).
219. P. Youle, Hydratisierung von Kohlendioxyd und die Stabilität von Hypochloritaerosolen. Nature (London) **147**, 59 (1941) (siehe auch Baker und Finn, Nr. 16).
220. G. Youngburg und M. Youngburg, Über die freie und gebundene Kieselsäure in silikotischen Lungen. Proc. Soc. exp. Biol. Med. **43**, 146 (1940).
221. G. Zweiling, Vorschriften zur Abwehr der Silikosegefahr. Gießerei **27**, 362 (1940).
222. — —, Die Aerosole oder kolloiden Suspensionen in gasförmigen Medien. Ind. chimique **28**, 69f. (1940).
223. — —, Tagung zur Bekämpfung der Silikose, Februar 1941, Turin. (V) Gasmaske **13**, 20 (1941).
224. — —, Staub und Staubschutzgeräte (Berlin 1940).
225. — —, Versammlungsbericht, Fachausschuß für Staubtechnik VDI., Januar 1941, Berlin. (V) Angew. Chem. **54**, 152 (1941).
226. — —, Staubschutzmerkblatt und Merkblatt für Maskenpflege. Gasmaske **13**, 31 (1941).
227. — —, Teilchengröße- und -form kolloider Kohle, durch das Elektronenmikroskop ermittelt. (S) Rubber Chem. Technol. **14**, 52 (1941).
228. — —, Das Übermikroskop als Forschungsmittel (Berlin 1941).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

Bruni, G., **Der Energismus des Kampfers auf Grund der Bewegungsart auf Wasser.** (Chim. soc.Agric. Biol. Real. corp. **17**, 532, 1941.)

Bis auf Zylinderbasis werden kleine Zylinder aus Kampfer mit Paraffin oder Stearin überzogen. Geschwindigkeit der Bewegung der auf Wasser schwimmenden Zylinder und der Auflösung des Kampfers werden bestimmt. Als besonders wichtig wird erachtet, wenn die größte Bewegung bei der kleinsten Auflösung stattfindet. Daraus werden weitgehende Schlüsse auf den inneren Aufbau des Kampfermoleküls abgeleitet. R. E. Lg.

Frosch, E.-Würzburg, **Die Dielektrizitätskonstanten höherer Alkohole am Erstarrungspunkt.** (Ann. d. Physik. (5) **42**, 254, 1942.)

Untersuchungen an höheren Alkoholen zur Klärung der Frage, warum hier die DK beim Erstarren ansteigt, statt wie üblich, abzufallen. Es wurden die Kapazität und die Leitfähigkeit von mit Alkoholen gefüllten Kondensatoren über längere Zeiten bei verschiedenen Temperaturen und Wellenlängen verfolgt. Wichtig war das, daß Elektrodenmaterial des Kondensators aus Pt bestand, da alle anderen Metalle mit den Alkoholen reagierten. Bei den Messungen trat eine ausgeprägte Abhängigkeit der DK von der Wellenlänge auf, die erst bei Abkühlung unter —60° C verschwand. Wie Verf. zeigt, lassen sich die Befunde durch Annahme einer schichtweisen Erstarrung (noch flüssige Schicht in der Mitte) befriedigend verstehen. K. Hoffm.

Hoyer, H.-Leipzig, **Wasserstoffbrücken.** (Z. Elektrochem. **49**, 97, 1943.)

Da es sich um ein Sammelreferat handelt, kann auf diese Arbeit trotz ihrer Reichhaltigkeit nur kurz hingewiesen werden. Durch die geschichtlichen und letztzeitlichen Ausführungen über die Assoziationen der Moleküle ließen sich Beziehungen zur Kolloidchemie schaffen. Schon Ende vorigen Jahrhunderts wurde erkannt, daß hydroxylhaltige Stoffe im Dampfzustand und in Flüssigkeiten wie Benzol und Naphthalin stark assoziiert sind, während ihre hydroxylfreien Ester und Äther nur geringe Assoziation zeigen. W. Nernst beschrieb 1891 die Verteilung von Benzolsäure und Wasser durch die Annahme von Einzelmolekülen in Wasser und Doppelmolekülen im Benzol. [Zum Speicherungsproblem.] Die Ultrarotspektroskopie hat über die hierbei maßgebenden Wasserstoffbrücken weitgehende Auskunft gegeben. Bei Stoffen mit inneren Wasserstoffbrücken fehlt die Assoziation. In der letzten Zeit hat die elektrostatische Erklärung der Wasserstoffbrückenbindung größere Bedeutung erlangt als die Resonanzauffassung. [Gehören auch die Polymere des Wassers: $(H_2O)_x$ in dieses Gebiet?] R. E. Lg.

Weygand, C., **Daniel Vorländer.** (Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 41, 1943.)

Ein wichtiger, aber bisher zu wenig beobachteter Teil der Geschichte des flüssig-kristallinen Zustandes ist in diesem Nachruf enthalten. Meist konnte Vorländer die Notwendigkeit einer Unterkühlung nachweisen. Bei dem von ihm empfohlenen Arbeiten mit sehr kleinen Schmelztropfen ist die Aussicht auf Freiheit von störenden Kristallkeimen größer. — Die Emulsionstheorie von Tammann und Nernst konnte von ihm widerlegt werden. — Als „zirkulare Infektion" bezeichnete er die Tatsache, daß optisch aktive Stoffe in geringfügigen Mengen optisch inaktive kristalline Flüssigkeiten in zirkular polarisierende umwandeln. — Schon 1907 trägt eine seiner Veröffentlichungen die Überschrift: „Einfluß der molekularen Gestalt auf den kristallin-flüssigen Zustand." — Der 1922 von E. und G. Friedel geprägte Ausdruck „Mesophase" wurde von ihm abgelehnt. Denn nichts spreche dafür, daß die flüssigen Kristalle zwischen den festen Kristallen und den amorphen Schmelzen stünden. R. E. Lg.

Wieland, T. und L. Wirth-Heidelberg, **Quantitative Trennung von Asparaginsäure und Glutaminsäure mit der sauren Aluminiumoxydsäule.** (Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 823, 1943.)

Das für diese chromatographische Trennung bestimmte Aluminiumoxyd war vorher mit HCl behandelt und gut ausgewaschen worden. Bei der Elurierung mit 0,5 n-Essigsäure ist Glutaminsäure bereits vollkommen durchgewandert, wenn Asparaginsäure erst ein kleines Stück zurückgelegt hat. R. E. Lg.

Grafe, R., **Über Oberflächenenergie und Koordinationszahl.** (Nova Acta Leopold. N. V. **12**, Nr. 81, 1943.)

Modellversuche mit Mischungen von Kugeln verschiedener Radien, die einen ersten Aufschluß über die Molekülanordnungen in Flüssigkeiten geben sollen. Das Schüttvolumen in den Zylindern gibt Aufschluß über die „Volumendilationen" und „Kontraktionen". Die Kontaktstellen pro Kugel (Koordinationszahl) ließ sich bei Bleischrott dadurch feststellen, daß eine eingebrachte 20proz. wässerige Essigsäure so weit wieder abgelassen wurde, daß sie nur an den Kontaktstellen kapillar haften blieb. Nach einigen Stunden bildeten sich dann dort weiße Kuppen von basischem Bleiazetat. [Ref. beobachtete an den Berührungsstellen von Bleischrott, der in Gelatinegallerte eingebettet war, nur an den Berührungsstellen Brücken von Bleiweiß, die eine starke Verkittung der Kugeln herbeiführten. Wahrscheinlich ist nur an den Berührungsstellen die Anzahl der äußeren Gegenionen gering genug, daß hier Pb-Ionen aus dem Metall austreten können.]

Eine Angabe von W. O. Smith (1929) wird bestätigt, wonach bereits bei Packungen von Kugeln mit gleichem Radius neben hexagonal dichter auch kubische Packung vorliegen kann, so daß auch für chemisch einheitliche Flüssigkeiten nicht unbedingt völlig einheitliche dichte Kugelpackung zu erwarten ist. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Matthes, A., **Grundlagen einer viskosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung und gestaltliche Verhältnisse der Polyamide in Lösung.** (J. prakt. Chem. N. F. **162**, 246, 1943.)

Der Verf. ermittelt die chemische Teilchengröße niederpolymerer Polyaminokapronsäuren nach der Endgruppenmethode von van Slyke (Mittel aus 16 Einzelbestimmungen pro Einzelpolymer) und setzt die viskosimetrischen Daten der betreffenden Substanzen hierzu in Beziehung mit dem Ziel, Grundlagen für eine schnell ausführbare viskosimetrische Teilchengrößenbestimmung der Polyamide aufzustellen. Das Ergebnis dieser Untersuchung besteht in dem Nachweis einer parabolischen Viskositäts-Teilchengrößen-Funktion $[\eta] = K \cdot P^a$, wobei der Exponent a für die beiden untersuchten Lösungs-

mittel (konz. H_2SO_4 und 40 Proz. H_2SO_4) die Werte 0,67 und 0,51 besitzt. Beistehende Figur zeigt die wichtigsten Resultate. Die Anwendung der gewonnenen Formel auf die viskosimetrischen Daten des technischen Perlons L ergibt für dieses Produkt einen Polymerisationsgrad von ca. 240. Wie Verfasser betont, haben im Gegensatz hierzu Staudinger und Jörder (J. prakt. Chem. 160, 176) für die Polyamide die Gültigkeit der linearen Viskositätsbezeichnung angenommen und für Nylon und Perlon auf indirektem Wege eine K_m-Konstante erschlossen, gemäß der man für das obige Perlon L einen Polymerisationsgrad von nur ca. 130 folgern muß, was also nur den halben wirklichen Wert darstellen würde. Folgende Gründe sprechen dafür, daß der Feststellung von Matthes der Vorzug zu geben ist:

1. Staudinger und Jörder haben nur 4 Polymerisate osmometrisch geprüft, deren Teilchengrößen sehr nahe beieinander lagen, was zur Festlegung einer gültigen Viskositäts-Teilchengröße-Funktion zu wenig ist. 2. Matthes hat 12 Polymerisate durch Endgruppenbestimmung geprüft, deren Teilchengrößen sich auf das niedermolekulare Gebiet weit verteilen, so daß der Gang der Funktion eindeutig festgelegt wird (siehe Fig. 1). 3. Die experimentellen Daten von Matthes widersprechen denen von Staudinger und Jörder nicht, sondern schließen sie ein. Hätte Matthes lediglich seine drei obersten Polymerisate geprüft, und schematisch die lineare Viskositätsbeziehung angewendet, so wäre er irrtümlicherweise zur selben Beziehung wie Staudinger und Jörder gekommen, wie der gestrichelte Teil in der Fig. 1 andeutet.

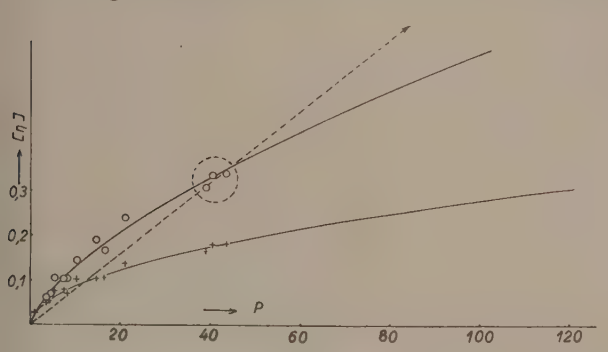


Fig. 1

Darüber hinaus liefert Matthes für die Anwendbarkeit der angegebenen Viskositäts-Teilchengrößen-Funktion auf dem Gebiet der technischen Perlone einen weiteren Nachweis, indem er Perlon-Substanz in Lösung hydrolysiert und die Mechanik des Spaltungsvorganges untersucht. Benutzt er dabei für die Berechnung des jeweiligen Polymerisationsgrades die lineare Viskositätsbeziehung, so zeigt sich eine ganz unverständliche Depolymerisationskinetik, benutzt er aber die ermittelte Potenzformel, so ergibt sich die Spaltungsgeschwindigkeit in jedem Moment proportional der Zahl der noch vorhandenen Bindungen, welcher Befund eindeutig für die Richtigkeit obiger Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße spricht.

Schließlich vereinigt der Verf. eine Reihe weiterer Beobachtungsergebnisse am Polyamid zu einem zusammenhängenden Bild über die gestaltlichen Verhältnisse des Moleküls in Lösung. Aus der Übereinstimmung der osmometrischen Ermittelung Staudingers mit der hier durchgeführten Endgruppenbestimmung muß geschlossen werden, daß das Perlon-Molekül unverzweigt ist. Die beobachtete starke Verschiedenheit der Viskositätskennzahlen in konz. und verdünnter H_2SO_4 läßt auf eine verschiedene physikalische Länge des Moleküls in diesen zwei Lösungsmitteln schließen. Zu deren Erklärung zieht der Verf. eine durch variierende Solvatation gesteuerte Knäuelung des Moleküls in Betracht.

Schon die Potenzformel allein legt im Hinblick auf die bekannten Berechnungen W. Kuhns über die Gestalt fadenförmiger Moleküle den Gedanken an Knäuelung nahe. Die bei konz. und verdünnter Schwefelsäure gefundenen Werte für den Exponenten a von 0,67 und 0,51 erfüllen die Kuhnsche Forderung, daß mit zunehmender Knäuelung der Exponent der Potenzformel sich von 0,2 nach 0,5, hauptsächlich aber von 0,9 nach 0,5 bewegen soll. Neu ist der Nachweis, daß ein und dieselbe Polymerisationsreihe je nach dem Lösungsmittel verschiedene Exponenten haben kann. Bisher hat man a als eine absolute Substanzeigenschaft betrachtet, ja man hat sogar nach einem für ganze Substanzgruppen gültigen Wert für a gesucht. Der Nachweis dieser a-Variabilität an ein und demselben Stoff je nach dem Lösungsmittel schließt auch die Annahme einer Verzweigung als Ursache einer zunehmenden Verkürzung der relativen physikalischen Länge mit zunehmender chemischer Teilchengröße aus.

Interessant erscheint auch der Nachweis des Verf., daß sich die auf dem Studium der Viskositäts-konzentrations-Funktion beruhende und von der holländischen Schule, speziell durch Bredée, gepflegte gestaltliche Beurteilung der hochpolymeren Moleküle mit der Knäuelungsbetrachtung verbinden läßt. Auch die Viskositäts-Konzentrations-Funktion der Polyamide erweist sich nämlich als mit dem vorerwähnten a-Wert variabel, und die Bredéeschen Kriterien geben für den Fall mit $a = 0{,}67$ eine große, jedoch „kompressible" Voluminosität, bei derselben Substanz mit $a = 0{,}51$ eine kleine, jedoch „inkompressible" Voluminosität. Deutet man diesen Begriff als Knäuelungsvolumen, so kommt man zur selben Beurteilung der gestaltlichen Verhältnisse der in konz. und verdünnter Schwefelsäure gelösten Polyamide wie bei den reinen Knäuelungsbetrachtungen. Diese Gegenüberstellung ist ebenfalls nur dadurch möglich, daß die Gültigkeit zweier verschiedener Viskositäts-Konzentrations-Funktionen an ein und derselben Substanz je nach dem Lösungsmittel beobachtet wird, obschon über die Gleichheit der chemischen Molekülgröße natürlich kein Zweifel besteht.

Die Bedeutung der Matthesschen Arbeit geht über das unmittelbar behandelte Stoffgebiet wesentlich hinaus. Wo. Ostwald.

Thiessen, P. A.-Berlin-Dahlem, **Ursachen des Dichroismus kolloider Metalle.** (Z. anorg. allg. Chem. **250**, 352, 1943.)

Kolloide Metalle, in Gelatine eingebettet, zeigen nach deren Dehnen beim Wechsel der Schwingungsrichtung polarisierten Lichtes gelegentlich Farbänderungen (Dichroismus). Als Ursachen dieser Erscheinung werden durch Untersuchungen im Röntgenlicht und im Elektronenübermikroskop festgestellt die Ausrichtung nichtmetallischer Blättchen oder Stäbchen, die mit kugeligen Teilchen

kolloider Metalle besetzt sind, und weiter die Ausrichtung blättchen- oder stäbchenförmiger Metallteilchen selbst. Die Versuche werden mit durch Reduktion mit Natriumzitrat gewonnenen Hydrosolen des Goldes und Silbers sowie auch mit Leas' kolloidem Silber unternommen und durch mehrere Abbildungen veranschaulicht. D.

Jirovec, Otto-Prag. (Unter Mitwirkung von K. Wenig.) **Über einige interessante physikalisch-chemische und biologische Eigenschaften von Germanin (Bayer 205). I.** (Biochem. Z. **314**, 265 (1943).

Germanin (Bayer 205) übt auf die Elektrolytflockung von Kongorubin, Mastixsol und Benzoekolloid eine erhebliche Schutzwirkung aus. Seine bekannte koagulationshemmende Wirkung auf die Eiweißkörper des menschlichen Serums, die u. a. auch in der Aufhebung der Reaktion nach Takata und in einer Linksverschiebung des Weltmannschen Koagulationsbandes zum Ausdruck kommt, läßt sich polarographisch verfolgen. Hierbei zeigt sich, daß es die Hitzedenaturierung der Eiweißstoffe, die zu einer Erhöhung der zweiten Stufe des Polagrammes führt, nicht beeinflußt, wohl aber die Ausfällung der hitzedenaturierten Proteine verhindert. Ebenso wie die Hitzedenaturierung erweist sich auch die alkalische Denaturierung im polarographischen Nachweisverfahren als nicht aufhebbar durch Germanin. „Positiv" geladene Farbstoffe erfahren durch Germanin eine „Umladung", derzufolge sie die Fähigkeit erlangen, aus wässeriger Lösung in eingetauchten Filtrierpapierstreifen emporzusteigen; bei „negativ" geladenen Farbstoffen ändert sich die ursprünglich schon positive Kapillarreaktion durch den Germaninzusatz ebensowenig wie das gegenüber Filtrierpapier kapillarinaktive Verhalten kolloider Farbstoffe. Das Diffusionsvermögen in Gelatine wird bei einer großen Gruppe von Farbstoffen durch Germanin verringert, bei einer anderen gefördert, während bei einer dritten Gruppe ohne erkennbare Auswirkung konstituioneller Einflüsse die Diffusionsgeschwindigkeit durch Germanin nicht verändert wird. Sch.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Schmidt, E. A., und E. Anders, **Fehlerquellen bei der Wasserbestimmung.** (Mühlenlaborat. **10**, 128, 1940.)

Die Wasserbestimmung ist eine der wichtigsten Betriebskontrollen für die Getreidelagerung. — Solche Schrotmühlen sind zu bevorzugen, welche am wenigsten Hitze erzeugen. Denn letztere kann durch örtliche Koagulierung der Eiweiße die Wasserbindung erheblich beeinflussen. [Als Modellversuch könnte das teilweise Unlöslichwerden der Gelatine beim Mahlen angeführt werden.] — Da der Wassergehalt in den einzelnen Schichten des Korns verschieden ist, muß man gut mischen. — Die Schrotfeinheit ist von geringer Bedeutung. Denn die Unterschiede zwischen Fein-, Mittel- und Grobschrot liegen innerhalb der Fehlergrenzen. — Die Unterschiede, welche durch mehrfaches Schroten entstehen können, sind viel größer. Deshalb ist dieses zu vermeiden. R. E. Lg.

Tiede, E., und W. Schikore-Berlin, **Die Methode der chromatographischen Adsorption in der Phosphoreszenzchemie.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] **75**, 586, 1942.)

In dem Bd. 102, S. 300, erschienenen Referat sind die Worte „Erdalkalien und dem Zink" zu streichen. R. E. Lg.

Glaser, W.-Prag, **Über elektronenoptische Abbildung bei gestörter Rotationssymmetrie.** (Z. Physik **120**, 1, 1942.)

Für die Auflösung der Durchstrahlungs-Elektronenmikroskope ergibt eine mathematische Abschätzung der Auflösungsgrenze, die durch Elektronenbeugung und Öffnungsfehler bedingt ist, einen noch um einen geringen Faktor (etwa 4) günstigeren Wert, als er praktisch erreicht wird. Als Ursache für diese Begrenzung des Auflösungsvermögens wird vermutet, daß die Linsenfelder selbst in der Praxis unter dem Einfluß der mechanischen Fertigung oder z. B. der magnetischen Inhomogenität des Polschuhmaterials nicht streng rotationssymmetrisch sind. Es wird theoretisch der durch diese Abweichungen in der Rotationssymmetrie bedingte „axiale Astigmatismus" untersucht. Einem Achsenpunkt kann in jeder Auffangebene senkrecht zur Achse das Bild einer Ellipse zugeordnet werden, die bei einer bestimmten Lage der Auffangebene in den „Kreis der kleinsten Verwirrung" analog dem Gaußschen Bildpunkt bei rotationssymmetrischen Feldern übergeht. Weiter werden Dehnung und Scherung berechnet. G. Haase.

Demann, W., und H. R. Asbach, **Viskosimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Mischbarkeit von Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere von Heizölen.** (Techn. Mitt. Krupp, Essen **6**, 42, 1943.)

Die Mischbarkeit von Heizölen wird definiert durch das bei und nach dem Vermischen festzustellende Fehlen von Ausflockungen, wie Hartasphalt und freier Kohlenstoff. Im Gange der bisherigen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß die zum Nachweis von Ausflockungen vorgeschlagenen Verfahren nicht in allen Fällen einen sicheren Nachweis von bereits gebildeten oder bevorstehenden Ausflockungen ermöglichen. Die bekannten Verfahren gestatten einen sicheren Nachweis bei niedrig viskosen Ölmischungen, versagen jedoch zum größten Teil bei höher viskosen, dunklen und undurchsichtigen Ölen. Zuweilen treten Ausflockungen überhaupt erst nach einer gewissen Zeit auf, wobei der eigentlichen Koagulation unter Umständen Quellungs-, Solvations- und andere Vorgänge vorausgehen. Inhomogenisierungen, wozu außer der Koagulation auch die letztgenannten Vorgänge zählen, machen sich durch eine Unstetigkeit der Viskosität bemerkbar, die besonders unter Kolloiden eine sehr empfindliche Größe ist, weil sie sich schon bei geringfügiger Änderung der Systembedingungen, insbesondere der Struktur, meßbar verändert. Darauf beruht das neue Verfahren zum Nachweis der Mischungslücke von kolloiden Systemen. Mittels des Zähigkeitsmessers von Höppler mit zwei Kugeln, deren Meßbereich sich überschneidet, wird die Viskosität der Mischung gemessen. Beträgt der Unterschied mehr als 2 Proz., so ist eine Ausflockung entweder bereits eingetreten, oder sie bereitet sich vor. Das Verfahren besitzt gegenüber den bisher bekannten, trotzdem es nur qualitativer Natur ist, den Vorteil einer größeren Empfindlichkeit, verbunden mit einer erheblichen Zeitersparnis. L. Schneider (München).

Kappeler, E.-München, **Ein Apparat zur Messung des Reflexionsvermögens.** (Physik. Z. **44**, 83, 1943.)

Verf. findet bei der Prüfung seines Apparates zufällig an einer Glasplatte eine Erniedrigung des Reflexionsvermögens um 12 Proz. gegenüber dem theoretischen Wert. Dieser ging nach Putzen auf 8 Proz. zurück, woraus zu schließen war, daß es sich hierbei um eine reflexionsvermindernde Schicht handeln dürfte. K. Hoffm.

Hahn, L., und A. Tiselius-Upsala, **Eine einfache Apparatur für präparative Elektrophorese.** (Biochem. Z. **314**, 336, 1943.)

Es wird eine auf der Schwerinschen Anordnung beruhende Elektrophoreseapparatur für präparative Zwecke beschrieben, bei der die Elektrodenräume durch Membranen aus Kuprophan vom Mittelraum getrennt und dieser durch Filtrierpapier in zwei Kammern unterteilt wird. Zur Konstanterhaltung des p_H werden folgende Maßnahmen getroffen: 1. Die Elektrodenkammern werden von Pufferlösungen (Ionenstärke 0,01 oder 0,02) durchströmt. 2. Das anodische Diaphragma wird durch eine Vorkammer mit einer durchlässigeren Membran (Pergament) abgeschirmt. 3. Zur Regulation der Stromdichte werden leicht auswechselbare Blenden aus Plexiglas an den Membranflächen angebracht. 4. Es wird für ständiges Durchrühren des Inhalts aller fünf Zellen gesorgt. Sch.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Günther, P. L., P. Geselle, Rebentisch-Breslau, T. H., **Untersuchungen zum Diamantproblem.** (Z. anorg. allg. Chem. **250**, 357, 1943.)

Nach einer kurzen Erörterung der allgemeinen Grundlagen einer Diamantsynthese erfolgt die Beschreibung der Moissanschen Versuche mit verbesserten Hilfsmitteln, wobei eine Synthese des Diamanten nicht nachgewiesen werden konnte. Selbst bei Versuchen mit Stoßdrucken bis 120000 kg/qcm wurde eine Umwandlung in Diamant aus Graphit- und Kohlestücken nicht erreicht. D.

Wenz, W.-Frankfurt a. M., **Die Paläontologie im Dienste der Erschließung der Erdöllagerstätten.** (Forschg. Fortschr. **19**, 80, 1943.)

Erdöl kann auch dann nicht in technisch genügenden Mengen aus Muttergestein gewonnen werden, wenn es in größeren Mengen und nicht zu fein verteilt darin enthalten ist. Es wird dann viel zu langsam abgegeben. Erst wenn es auf Spalten und Klüften in höher gelegene lockere Sedimente (Ölsande) eingewandert ist, die aber von Tonen abgesperrt sind, ist es in diesen sekundären Lagerstätten hinreichend angesammelt. — Von den physikalisch-chemischen Verfahren zur Untersuchung des Bodens hat sich am besten die Prüfung der elektrischen Leitfähigkeit nach Schlumberger bewährt. Tone zeigen geringe Leitfähigkeit und geringe Porösität, wasserführende Sande große Leitfähigkeit und große Porösität, Ölsande dagegen geringe Leitfähigkeit und große Porösität. R. E. Lg.

v. Wolff, F., **Stoff und Zustand im Innern der Erde.** (Nova Acta Leopold. N. V. **12**, Nr. 87, 1943.)

Die Eisenkern- wird hier gegenüber der Solarkernhypothese von W. Kuhn (1941) verteidigt. Letztere kann nur durch Hilfsannahmen die aus der Erdbebenforschung bei 2900 km Tiefe vorhandene Diskontinuität deuten. Ein gasförmiger Eisenkern würde sich dagegen durch Fehlen von Formelastizität vom Höherliegenden unterscheiden. Der von Kuhn gegen die Eisenkernhypothese erhobenen Schwierigkeit, daß die Differentiation so großer Eisenmassen bei der hohen Viskosität nicht möglich sei, begegnet v. Wolff mit der Annahme, daß die Kristallisation zugleich in der oberen Eisenregion (2179 km) und an der Erdoberfläche begonnen habe. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Mosebach, G., **Zur Kenntnis der Stoffwechselveränderungen in den Schwellgeweben einiger Turgeszenz-Schleudermechanismen.** (Beitr. Biol. Pflanz. **27**, 268, 1941.)

Während des Heranreifens steigt die osmotische Konzentration in den Fruchtgeweben durchgängig, zumal bei Cyclanthera, mit alleiniger Ausnahme von Ecballium, wo die Drucke durch Absinken der Spannung der Zellwände beim Reifen freiwerden dürften. Außer bei einer Impatiensart nimmt der Monosaccharidgehalt dennoch ab. Die elektrische Leitfähigkeit der Preßsäfte nimmt bei der Reife zu; die hohen Turgorkräfte sind vor allem auf den Gehalt an Elektrolyten zurückzuführen. Die C_H erfährt unter Schwankungen von 0,1 bis 0,6 p_H-Einheiten bei der Reife meist eine Zunahme. Da auch die Kochsäfte, deren CO_2-Gehalt fast gleich null sein wird, erhebliche C_H-Schwankungen ergeben, scheint sich beim Reifen der Gehalt an organischen Säuren zu vermehren (Anhäufung von Atmungsprodukten, vielleicht als eine Folge des Alterns zu deuten). —r.

Wartiovaara, V.-Helsinki, **Über die Temperaturabhängigkeit der Protoplasmapermeabilität.** (Ann. Soc. zool.-bot. Fenn. **16**, 1, 1942.)

Das Eindringen langsam permeierender Anelektrolyte hauptsächlich in Internodialzellen von Tolypellopsis ist durch chemische Analyse des Zellsaftes, das schnell aufgenommener Stoffe nach einer neuen Methode bestimmt worden, bei welcher die aus den Zellen permeierten Stoffe in der Außenlösung nachgewiesen werden. Die durch Temperaturänderung bewirkte Änderung der Permeabilität, die besonders über 30° C hervortritt, ist meist reversibel und nimmt eigentlich nur für Butylenglykol mit den Temperaturschwankungen ab. Q_{10} liegt meistens zwischen 2,5 und 5,5 und maximal bei 9,2; der Koeffizient nimmt besonders bei niedrigmolekularen Stoffen mit dem Molekularvolumen zu, hängt aber weder von der Lipoidlöslichkeit, noch von der Permeationsgeschwindigkeit der Stoffe ab. Es wird geschlossen, daß sich die Eigenschaften der Plasmagrenzschicht mit den Temperaturschwankungen nicht grundsätzlich ändern; vielleicht rührt die Siebwirkung von einem parallel der Lipoidschicht gelegenen Molekelsieb her, wobei unentschieden bleibt, ob es sich um eine parallel anliegende Proteinschicht oder um eine innerhalb der Lipoidschicht befindliche mittlere Lage von Phosphatidmolekeln (in diesem Falle Permeationswiderstand bei zunehmender Molekelgröße anfangs rasch steigend, dann konstant bleibend) handelt. —r.

Diczfalusy, E.-Szeged (Ungarn), **Die Frage der Umaminierung durch Bakterienzellen.** (Biochem. Z. **313**, 75, 1942.)

Im Gegensatz zu Euler konnte keine durch frisch gezüchtete Colibazillen ausgelöste Bildung von Brenztraubensäure aus Ketoglutarsäure + Alanin, noch die von Oxalessigsäure aus Ketoglutarsäure + Asparaginsäure beobachtet werden. Auch mit durch mehrmaliges Gefrieren und Verreiben hergestellten Fermentpräparaten aus Colibazillen trat keine Umaminierung ein, wie auch Versuche mit Staphylokokken, Bac. mesentercus und Bäckerhefe keinen Anhaltspunkt für das Vorliegen der in den Organen der Warmblüter vorkommenden Aminopherase ergaben. Sch.

Maschmann, E.-Frankfurt/Main, **Zur Kenntnis tierischer Peptidasen. XIV. Mitt.: Der Einfluß der**

Trocknung von Organen, Geweben und Zellen auf ihre Peptidasen. (Biochem. Zeitschr. **313**, 151, 1942.)

In früheren Untersuchungen über die „Aminopolypeptidase" wurde mehrfach die Beobachtung gemacht, daß mit Azeton gefällter und getrockneter Organ- und Gewebsbrei eine sehr schwach wirksame AGG- und GGG-spaltende Peptidase an wässerige Extraktionsmittel abgibt, obwohl die „Aminopolypeptidase" gegenüber diesen Substraten in Frischextrakten stark wirksam ist. Da die Spaltung von LGG durch diese Trocknungsart nicht beeinträchtigt wird, kann die „Aminopolypeptidase" nicht einheitlich zusammengesetzt sein. Vielmehr spricht die selektive Schädigung für das Vorliegen verschiedener substratspezifischer Aminopolypeptidasen. Bei der Trocknung des Ausgangsmaterials im gefrorenen Zustand über P_2O_5 im Hochvakuum bleibt das Wirkungsvermögen auch für AGG und GGG erhalten.

Sch.

Maschmann, E.-Frankfurt/Main, **Zur Kenntnis tierischer Peptidasen. XV. Mitt.: Über l- und d-Peptidasen von Organen und des Blutserums normaler, sarkom-resistenter, sarkomatöser und spontan geheilter Ratten und des Jensen-Sarkoms.** (Biochem. Zeitschr. **313**, 156, 1942.)

Die „natürlichen" und „unnatürlichen" Peptidasen von Krebszellen und normalen Zellen derselben Tierart weisen keine prinzipiellen, sondern nur graduelle Unterschiede auf, z. B. in bezug auf Art und Menge, auf Aktivierung und Hemmung. Durch diese Erkenntnis, die aus den Ergebnissen zahlreicher Versuche mit mehreren Di- und Tripeptidasen aus Organen normaler, sarkom-resistenter, spontan geheilter und sarkom-tragender Ratten und aus Blutserum sowie aus Jensen-Sarkom abgeleitet wird, wird die bekannte Köglsche Geschwulsttheorie (Zeitschr. für physiol. Chem. **258**, 57, 1939) stark erschüttert. Besonders eindrucksvoll ist der Befund, daß selbst im Fall einer restlosen Resorption walnußgroßer Jensen-Sarkome im Serum und den Organen der Versuchstiere nicht mehr l- und d-Peptidasen gefunden werden als bei normalen Ratten. Sch.

Bálint, P., und Marianne Bálint-Pécs. (Ungarn), **Über die chemische Zusammensetzung der menschlichen Bluteiweißkörper. IV. Mitt.: Die Blutproteine bei akuten fieberhaften Krankheiten.** (Biochem. Zeitschr. **313**, 192, 1942.)

Bei der Zerlegung von Plasmaproben von 49 an fieberhaften, akuten Infektionskrankheiten erkrankten Personen mit Na_2SO_4 in die 6 Fraktionen Fibrinogen, Euglobulin, Pseudoglobulin I, Pseudoglobulin II, Albumin I und Albumin II ergeben sich die bekannten mengenmäßigen Verschiebungen gegenüber Normalplasmen, die sich vor allem in einer starken Herabsetzung des Albumin/Globulin-Quotienten äußern. Trotz dieser Mengenverschiebungen ändert sich, wie aus quantitativen Bestimmungen ihres Tyrosin-, Tryptophan-, Cystin-, Arginin- und Histidingehaltes hervorgeht, die chemische Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen nicht. Das Fibrinogen ist bei Gesunden und Fieberkranken stets durch einen hohen Arginingehalt, das Globulin durch hohen Tyrosin- und Tryptophan- bei niedrigem Cystingehalt und das Albumin durch einen niedrigen Tyrosin-, sehr niedrigen Tryptophan- und hohen Cystingehalt ausgezeichnet. Auch beim Globin erfährt die quantitative Zusammensetzung in bezug auf die genannten Indikator-Aminosäuren durch fieberhafte Erkrankungen keine Änderung gegenüber der von gesunden Personen. Sch.

Bálint, P., und Marianne Bálint-Pécs. (Ungarn), **Zum Mechanismus der Takata-Reaktion.** (Biochem. Zeitschr. **313**, 201, 1942.)

Wie eine an 81 Plasmen von an den verschiedensten Krankheiten leidenden Personen durchgeführte Vergleichsuntersuchung zeigt, besteht kein Unterschied im Fibrinogengehalt bei Takata-negativen und Takata-positiven Fällen. Dabei weisen alle positiven Seren bei quantitativer Fraktionierung mit Na_2SO_4 einen niedrigeren Albumin/Globulin-Quotienten auf als die negativen. Trotzdem bleibt die Aminosäurenzusammensetzung der Haupt- und Unterfraktionen des Serumeiweißes in beiden Gruppen die gleiche, ein Befund, der von den Autoren wie in früheren Untersuchungen auf Grund quantitativer Tyrosin-, Tryptophan-, Cystin-, Arginin- und Histidinbestimmungen erhoben wird. Demnach beruht die positive Takata-Reaktion nur auf einer quantitativen Verschiebung der Serumeiweißfraktionen. Tatsächlich gelingt die künstliche Umwandlung eines Takata-negativen Serums, dessen A/G-Werte allerdings schon außerhalb des physiologisch Vorkommenden liegen, in ein Takata-positives Serum durch längeres Erwärmen auf 60°, wodurch eine Vermehrung von Eiweißkörpern mit der Fällbarkeit von Globulinen entsteht. Ferner läßt sich durch Zusatz reinen Eu- oder Pseudoglobulins ein negatives Serum umwandeln in ein positives und durch Albuminzusatz ein positives in ein negatives Serum. Voraussetzung für derartige künstliche Veränderungen der Reaktionsfähigkeit ist allein eine Einstellung des A/G-Quotienten auf Werte, bei welchem die Takata-Reaktion im nativen Serum negativ bzw. positiv zu sein pflegt. Sch.

Astrup, Tage-Kopenhagen. **Die Thrombinwirkung. Eine Enzymreaktion, die unter dem Einfluß der Ionenstärke steht.** (Biochem. Z. **313**, 229, 1942.)

Die Bildung des Fibrins aus Fibrinogen ist nicht allein von der Wasserstoffionenkonzentration, sondern auch von Änderungen der Ionenstärke abhängig. Es geht dies daraus hervor, daß man bei Konstanthaltung des benutzten Phosphatpuffers (0,2 mol) ein p_H-Optimum bei etwa p_H 6,5 erhält, während sich bei Einhaltung einer konstanten Ionenstärke ($\mu = 0{,}2$) ein p_H-Optimum bei p_H 7,0 ergibt. Der erste Wert ist nicht richtig, weil die Thrombinwirkung einer gleichzeitigen Beeinflussung durch H-Ionen und Ionenstärke ausgesetzt ist. Dagegen ist der zweite p_H-Wert, der auch bei alleiniger Verwendung verdünnter Säuren erhalten wird, der richtige. Bekanntlich wird die Ionenstärke durch die Formel

$$\mu = \frac{1}{2} \Sigma\, m \cdot z^2$$

ausgedrückt, in der m die Konzentration eines Ions in Mol pro Liter und z seine Ladung (Valenz) ist. Für Phosphat- und Azetatpuffermischungen wurde die Ionenstärke von Cohn, Heyroth und Menkin (J. Amer. Chem. Soc. **50**, 696, 1928.) und von Green (ebenda **55**, 2331, 1933.) bestimmt. Besonders groß ist die Abhängigkeit der Ionenstärke vom p_H bei Zitratpuffern, bei denen die verschiedenen Gleichgewichte zwischen Zitronensäure, Monatriumzitrat, Dinatriumzitrat und Trinatriumzitrat zu berücksichtigen sind. Für biochemische Untersuchungen wird die Verwendung von Puffermischungen aus einwertigen Salzen vorgeschlagen, z. B. die von Kirby und Neuberger (Biochem. J. **32**, 1146, 1938) benutzten Glyoxalinverbindungen. Mit besonders starkem Einfluß der Ionenstärke hat man bei Enzymstudien mit Proteasen zu rechnen, weil hier alle Reaktionsteilnehmer hohe elektrische Ladungen tragen. Außerdem ist aber bei Enzymsystemen auch die spezifische Wirkung der Ionen, z. B. der „Anioneneffekt", zu beachten. Sch.

Favilli, G., und L. Bergamini-Modena. **Versuche über die Reinigung des mucinolytischen Enzyms des Hodens.** (Biochem. Z. **313**, 243, 1942.)

Die den Gegenstand dieser Untersuchung bildende Mucinase ist bekanntlich identisch mit dem Reynalschen Diffusionsfaktor und wird von Favilli als Mesomucinase bezeichnet, weil ihr enzymatischer Angriff sich auf die in der Hauptsache aus Azetylglukosamin und Hyaluronsäure aufgebauten Schleimsubstanzen mesenchymalen Ursprungs beschränkt. Für die Reinigung des Fermentes aus Stierhoden wird ein neues Verfahren beschrieben, das darauf beruht, das Ausgangsmaterial nach Überführung in ein Trockenpulver zu entfetten, mit H_2O zu extrahieren und nach der Ausfällung wirkungsloser Proteine durch Dialyse des Extraktes, Ansäuern auf p_H 4,5 und Versetzen mit neutralem Bleiazetat den Wirkstoff durch Ammonsulfatsättigung zur Abscheidung zu bringen. Auf diese Weise erhält man in guter Ausbeute (84 Proz.) ein in dialysiertem Zustand von 92 Proz. inaktiven N-Substanzen befreites Produkt, das Molisch-negativ ist und mit Ausnahme der Schwermetallfällungen die wesentlichsten Reaktionen auf Proteine gibt. Zur Testung der Fermentwirkung wird der Viskositätsabfall einer aus Nabelschnur hergestellten Mucinlösung im Ostwald-Viskosimeter und gleichzeitig die Zunahme des NH_3-N nach der Mikro-Kjeldahl-Methode bestimmt. Sch.

Schwenkenbecher, W.-Leipzig, **Veränderungen der Serumkolloide von Tuberkulosekranken und ihre Beeinflußbarkeit durch Kalziumthiosulfat. Nephelometrische Untersuchungen.** (Beitr. Klin. Tbk. **98**, 220, 1942.)

Auf 0,05 Proz. Eiweiß gebrachte Normalsera zeigen bei steigendem Alkoholgehalt zuerst eine wachsende Trübung, dann von 65 Proz. Alkohol an wieder einen Abfall. Die Tatsache, daß sich beim Serum Tuberkulöser diese Kurve verschiebt, wird im Sinne von Bennhold damit in Zusammenhang gebracht, daß Toxine sich an die Serumeiweiße anlagern.

Behandlung von Tuberkulösen mit Kalziumthiosulfat, die (ebenda **96**, 351, 1941 und **98**, 59, 1942) eine Erhöhung der Angreifbarkeit der Bazillen und die günstige dichtende Wirkung des Ca zeigte, bringt eine Annäherung der Trübungskurve an den normalen Verlauf. R. E. Lg.

Biebl, R.-Wien, **Wirkung der UV.-Strahlen auf die Plasmapermeabilität.** (Protoplasma **37**, 1, 1942.)

In Fortsetzung früherer Versuche (ebendort **36**, 491, 1942) sind an gleich behandeltem Material (Allium) die Exosmose von Zellsaftstoffen, Änderungen der Intrabilität und der Permeabilität untersucht worden. Die osmotischen Werte nehmen ab von äußeren zu inneren Zwiebelschuppen, bei deren inneren zum Unterschied von den äußeren Oberhäuten, sowie — als Folge der dadurch hervorgerufenen Exosmose von Zellsaftstoffen — nach einer innerhalb 24 Stunden nicht abtötenden Bestrahlung. Die Bestrahlungswirkung ist temperaturabhängig und bleibt bei 7° C aus. Zellen der inneren Oberhaut zeigen nach UV.-, aber auch nach α- (siehe Kolloid-Z. **97**, 241, 1941) Strahlenwirkung erhöhte Intrabilität für K-Salze, $MgSO_4$, Harnstoff, Methylenharnstoff, Rohrzucker, Glyzerin und Erythrit und ergeben dabei unter Plasmaquellung deutliche Kappenplasmolysen, deren Bildung durch $CaCl_2$-Einwirkung nicht gehemmt und bei Zellen der äußeren Oberhäute höchstens von den K-Salzen hervorgerufen werden konnte. Zellen der inneren Oberhaut zeigen nach Kurzbestrahlung (15 Sek.) eine Erhöhung der Permeabilität für Wasser, nicht aber für Harnstoff oder Glyzerin, die der äußeren Oberhaut bleiben fast unbeeinflußt oder zeigen sogar verminderte Wasserpermeabilität, nach eintägiger Wässerung auch gehemmte Harnstoffdurchlässigkeit. Innerhalb 1 Tages zum Tode führende Strahlungsdosen (1 Min.) führen bei der inneren Oberhaut außerdem zu stark erhöhter Harnstoffpermeabilität. Die Gylzerindurchlässigkeit bestrahlter äußerer Oberhaut wird anfangs schwach, nach 1 Tag sehr stark gehemmt, die Äthylenglykolaufnahme (und im ganzen auch jene von Sulfoharnstoff und Malonamid) anfangs beschleunigt, nach 1 Tag wieder langsamer und in 9 Tagen ungefähr von der anfänglichen Geschwindigkeit. [Ganz ähnliches Verhalten nach α-Bestrahlung; siehe Biebl, Kolloid-Z. **97**, 241, 1942.] Die Widersprüche in bisherigen Befunden der Lichtbeeinflussung der Permeabilität werden aus der verschiedenen Strahlenempfindlichkeit der einzelnen Plasmaarten, der verschiedenen Wirksamkeit einzelner Spektralbereiche, der ungleichen Bestrahlungsdauer und der seit der Bestrahlung verflossenen Zeit und der jeweiligen Untersuchungstemperatur erklärt. —r.

Spek, J.-Heidelberg, **Eine optische Methode zum Nachweis von Lipoiden in der lebenden Zelle.** (Protoplasma **37**, 49, 1942.)

Aus den mit Engelmanns Mikrospektralphotometer (Wellenlängenbereich 420—700 mμ) untersuchten Absorptionsbanden zahlreicher gefärbter Lipoide und mit Oxazinfarbstoffen vitalgefärbter Zellen seien nur die folgenden Ergebnisse hervorgehoben. Mit Irisblau, Nilblausulfat B und A erhält man in wasserfreien organischen Lösungsmitteln ebenso wie in wässerigen Solen oder Gelen hochmolekularer Stoffe mit genügend großen lipophilen Gruppen an den Molekeln starke Rotfluoreszenz, welche bei Gegenwart von Wasser nur Phosphatide zeigen. Besonders deutlich ist die Erscheinung mit Irisblau und angefärbtem Lezithin, Kephalin, Sphingomyelin und dem untersuchten Phosphatid bzw. den Myelinbildungen des letzteren; Seifenlösungen zeigen die Erscheinung nur bei sehr hoher Konzentration, hydratisierte Eiweiße und gelöste Kohlenhydrate kaum. Nach Nilblaufärbung ist der Effekt weniger auffällig, aber leicht spektroskopisch an der Verstärkung der bei den Oxazinen charakteristischen Bande fluoreszierenden Lichtes nachweisbar. Letztere wird in wässerigen Lösungen von Eiweißen und Kohlenhydraten von einer Grenzkonzentration an sehr schwach, während die des Farbsalzes sehr kräftig wird. Bei Vitalfärbung mit Nilblausulfat B sind wegen sehr niedriger Lage der Grenzkonzentration „Phosphatid-" und „Wasserspektrum" leicht zu unterscheiden. Weitere Färbungsversuche betreffen Echtneublau, Rose bengale und einige andere. Manche der benutzten Farbstoffe weisen in ihrer Löslichkeit in den Haupttypen der Lipoide beachtenswerte Unterschiede auf, die ein Programm zur Revision der Lipoidtheorien der Vitalfärbung der Zelle ergeben. —r.

Weber, E., **Über die Optik und Struktur der Pflanzenwachse.** (Ber. schweiz. bot. Ges. **52**, 111, 1942.)

Die Strömungsdoppelbrechung fällt bei diesen Wachsen je nach dem Lösemittel und der Temperatur verschieden aus, da sich molekulare oder mizellare Lösungen oder Mischungen von beiden bilden. Bei Karnaubawachs ist das Vorzeichen der Strömungsdoppelbrechung negativ, weil die Mizelle ihre größte Erstreckung senkrecht zu den Molekülen haben. Bienenwachs liefert positive Strömungsdoppelbrechung,

die auf polydisperser Zerteilung der Partikel beruht, die bei wachsender Tourenzahl der rotierenden Trommel teilweise aufgespalten werden. Bei Körnchenüberzügen ist das Wachs nicht orientiert. Bei Stäbchen ist es radial zur Achse geordnet, bei Krustenüberzügen senkrecht zur Fläche. R. E. Lg.

Dittmar, C.-Frankfurt a. M., **Die Bedeutung der Nukleinsäuren für das Wachstum und die Eiweißsynthese der Zelle.** (Z. Krebsforschg 53, 107, 1943.)

Eine für das Verständnis der Verdoppelungen der Biokolloide besonders wertvolle Zusammenfassung der Mitwirkungen der Nukleinsäuren. Anscheinend haben sie einen bedeutenden Einfluß bei der Synthese der Proteine aus den Aminosäuren. „Die Tatsache, daß die Nukleoproteide des Gerüsteiweißes und die der Vira gestreckte Proteinmoleküle sind, ist insofern von Interesse, als nach Astbury (1939) die Nukleinsäureketten bei der Eiweißsynthese die Streckung gefalteter oder aufgerollter Proteinmoleküle bewirken sollen, wodurch vorher maskierte wirksame Gruppen für die Synthese freigemacht werden." Auch den Lipoiden wird hierbei eine Rolle zugewiesen. Sie sollen die entstehenden Proteine vor der abbauenden Wirkung vielleicht der gleichen Enzyme schützen.

Kolloidchemisch bedeutsam sind die Bemerkungen über den Austritt der Thymonukleinsäure (besonders nach ihrer Paarung mit den basischen Histonen) aus dem Kern ins Zytoplasma, die Desaggregation des Gerüsteiweißes durch starke Harnstofflösungen (Szent Györgyi und Weber) sowie die karzerogenen Stoffe. Hinsichtlich der Verdoppelung (identische Reproduktion) der Proteine schließt sich Dittmar an die mathematische Formulierung von Friedrich-Freksa (1940) an. R. E. Lg.

Rein, H., **Die Physiologie als Ausgangs- und Auswirkungsgebiet des J. R. Mayerschen Energiegesetzes.** (Nova acta Leopold N. F. 11, Nr. 77, 1942.)

Man findet hier auch die letzten Zahlenangaben für die Leistung der Niere. Ihre Glomeruli werden am Tag von 1500 Liter Blut durchströmt. Durch die Herzenergie werden daraus 120 bis 170 Liter des zell- und eiweißfreien Glomerulusharns ultrafiltriert. Beim Durchfließen des langen Schlauchs der Tubuli wird durch die aktive Tätigkeit der wandständigen Zellen Wasser, Zucker, NaCl usw. rückresobiert und so der Harn auf 1,5 Liter eingeengt. Die „osmotische Arbeit" wird also in den Tubulis unter Energieaufwand der Zellen (O_2-Verbrauch) geleistet.

R. E. Lg.

Mazza, F. P., und C. Migliardi-Turin, **Absorptionsspektrum und Löslichkeit von 3—4 Benzpyren in Blutserum und Wirkung von Röntgenstrahlen auf dessen Lösungen.** (Ric. Scient. 13, 436, 1942.)

Die Löslichkeit von 3—4 Benzpyren im menschlichen Blutserum wird bestimmt und der Wert 0,072 Proz. bei 40° C gefunden. In diesem Lösungsmittel befindet sich dieser KW-Stoff wahrscheinlich als Komplex gebunden, weil die vier langwelligen Absorptionsbanden, in bezug auf die Lage in Zyklohexan als Lösungsmittel, nach Rot verschoben sind. Aus der Verschiebung der Lage der Absorptionsbanden wird eine Verkleinerung der Aktivierungswärme um etwa 3,2 kcal berechnet. Diese Aktivierung verursacht eine größere Geschwindigkeit eventueller phodynamischer Reaktionen in den Zellen. In der Tat kann man einen größeren Widerstand der Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Benzpyren in Zyklohexan gelöst als auf Benzpyren in Blutserum beobachten. A. Mi.

Straub, J.-Dahlem, **Chromosomenstruktur.** (Naturwiss. 31, 97, 1943.)

Eine ausgezeichnete Zusammenfassung über die Spiralform im mittleren Stadium der Kernteilung (Metaphase) und ihre Veränderungen in anderen Stadien bis zur Entspiralisierung in der mittleren Prophase. Dabei spielen wahrscheinlich die Quellungsverhältnisse eine Hauptrolle. (Tiefe Temperatur wirkt wahrscheinlich auch hierüber.) Vielleicht hält eine Hülle (Matrix oder Kalymma) die Spirale zusammen. Wodurch beim Spiralisationsvorgang die beiden jeweiligen Enden der Chromonemen zusammengehalten werden, ist noch unbekannt. Auch die durch Einwirkung von Röntgenstrahlen entstandenen frischen Enden haben Neigung zum Zusammentritt.

Die Chromomeren enthalten viel Thymonukleinsäure neben Albumin, Globulin und dem niedermolekularen Histoneiweiß. Die Zwischenscheiben oder Fibrillen aus Albumin und Globulin sind ganz frei von Thymonukleinsäure. Die Heterochromatinteile sind reich an letzterer und an (basischem) Histon. Heterochromatin liefert über den Nukleolus Histone an das Protoplasma, wo sie zu arteigenen Eiweißen ausgebaut werden.

Es ist noch unentschieden, ob die Thymonukleinsäure nur der Träger der Gene und das Mittel für ihre Vervielfachung ist, oder ob sie zum Gen selbst gehört. — Es gibt keine Protoplasmaelemente, welche mit den Chromonemas vergleichbar wären. R. E. Lg.

Knake, E.-Berlin, Charité, **Bemerkungen zu Lettrés Theorie über die Bedeutung körpereigener Mitosegifte für den Wachstumsprozeß.** (Naturwiss. 31, 173, 1943.)

Die Annahme von Lettré, daß oxydiertes Adrenalin auf normale Zellen als Mitosegift wirke, nicht aber auf Krebszellen, weil es von diesen durch einen höheren Gehalt an Sulfhydrylgruppen wieder zu Adrenalin reduziert werde, ist durch seine wenig vergrößerten Mikroaufnahmen histologisch ungenügend belegt. Es wird auf manche Irrtumsmöglichkeiten aufmerksam gemacht. Zellen, die im gealterten Organismus ihre Teilungsfähigkeit verloren haben, brauchen nicht durch Mitosegifte beeinflußt zu sein.

R. E. Lg.

Abderhalden, E.-Halle, **Über das optische Verhalten der im Eiweiß von Karzinom und seinen Metastasen und dem Muttergewebe enthaltenen Glutaminsäure.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. 75, 1800, 1943.)

Wiederholt wurde in Übereinstimmung mit Kögl bei der Hydrolyse von Tumoreiweiß d, l-Glutaminsäure nachgewiesen. Die Ausbeute war aber erheblich geringer als bei Kögl. Die Tatsache, daß es Karzinome und andere Tumore gibt, die keine d-Glutaminsäure enthalten, spricht dagegen, daß eine d-Konfiguration zum Wesen der Bösartigkeit der Karzinomzelle gehört.

R. E. Lg.

Albers, H., A. Schneider und I. Pohl-Danzig, **Über einen niedermolekularen proteolytischen Wirkstoff des Magensaftes.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. 75, 1859, 1943.)

Es gelang, aus den Rohlösungen des Pepsins und aus dessen hochgereinigten Präparaten einen niedermolekularen Wirkstoff abzuscheiden, dem auch ohne Anwesenheit eines Trägerproteins eine deutliche tryptische — und nach milder Oxydation mit H_2O_2 — auch eine peptische Aktivität zukommt. Der ihm erteilte Name Pepsidin soll noch nicht entscheiden, ob es dem Pepsin im Magensaft nur beigemengt ist, oder ob es darüber hinaus auch ein Bestandteil des Pepsinmoleküls (und vielleicht auch des Trypsin-

moleküls) darstellt. [Es wäre erforschenswert, ob freies Pepsidin bei Ulkus-Kranken angereichert ist.] R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Hüttig, G., W. Hennig-Prag, **Der Frittungsverlauf in Bleipulvern, verfolgt durch dilatometrische Beobachtungen.** (Z. anorg. allg. Chem. **251**, 260, 1943.)

An Preßlingen, aus Bleipulver hergestellt, werden im Vakuum, Wasserstoff, Argon, gereinigten und ungereinigten Stickstoff und in Luft die beim Erhitzen auf ca. 300° und bei der Abkühlung sich ergebenden linearen Ausdehnungen beobachtet. Ferner werden zu Vergleichszwecken ähnliche Versuche an kompaktem Blei angestellt und ebenso die beim Erhitzen der Preßlinge ausgestoßenen Gasmengen festgestellt. Bei Temperaturen bis ca. 100° wird bei den letzteren in allen Fällen der gleiche thermisch reversible Ausdehnungsverlauf beobachtet. Bei hohen Temperaturen tritt meist Schrumpfung infolge Zusammenfrittens ein. Bei Anwesenheit von Fremdgasen außer des reduzierend wirkenden Wasserstoffs tritt Verzögerung dieses Vorganges ein. Bei sauerstoffhaltigen Gasen geht ein Teil davon in das Blei und verursacht eine Aufblähung. D.

b) Metallurgie.

Koch, K. M., **Ein neuer Versuch zur Deutung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes und die „Keim"-Theorie der Supraleitung.** (Z. Physik **120**, 86, 1942.)

Danach ordnen sich kleine, supraleitende Bezirke im Sprungpunkt zu größeren zusammen, bis schließlich der gesamte Körper aus solchen einheitlich ausgerichteten Bereichen zusammengesetzt ist. K. Hoffm.

g) Kautschukchemie.

Westhead, J., **Füllmittel für Regenerativkautschuk.** (IRI Transactions **17**, 249, 1942.)

In je 20—60 Minuten vulkanisiertem, 50 Proz. Regenerativkautschuk enthaltenden Mischungen werden die Einwirkungen von 15 der gebräuchlichsten Füllstoffe auf die Festigkeit, Dehnbarkeit und Shorehärte bestimmt. Es stellt sich heraus, daß die in Naturkautschuk aktiven Füllstoffe es in gleicher Weise auch bei Regenerativkautschuk sind und daß ihre Wirkung umso besser, je feiner ihre Verteilung ist. H-J. Orthmann.

Carrington, J. H., **Beschleuniger für Regenerativkautschuk.** (IRI Transactions **17**, 255, 1942.)

Das von der Herstellung im Regenerativkautschuk enthaltene Alkali übt eine beschleunigende Wirkung aus, so daß im Vergleich zum Naturkautschuk 40 Proz. des Beschleunigers eingespart werden kann. Da jedoch diese Regenerativkautschukmischungen eine mangelnde Alterungsbeständigkeit aufweisen, muß man darauf Wert legen, oxydationsverhindernde Beschleuniger zu verwenden. Will man besonders beständige Erzeugnisse erhalten, so muß man ohne Schwefel vulkanisieren und statt dessen organische Schwefelverbindungen zusetzen. H-J. Orthmann.

Stafford, W. E., **Alterung von Regenerativkautschuk.** (IRI Transactions **17**, 264, 1942).

Vulkanisierte Regenerate sind durchaus alterungsbeständig, ganz im Gegensatz zu den unverarbeiteten Rohprodukten. Hierbei zeigt sich vor allem der Vorsprung der thermisch gewonnenen vor den Alkaliregeneraten, denn die stets zurückbleibenden Alkalireste bedingen eine starke Hygroskopizität. In gleicher Weise beeinflußt nicht abgebaute Zellulose das technische Verhalten. Die Härte und der Nerv der Mischung wird durch die Abkühlungsgeschwindigkeit beeinflußt. Je langsamer sie ist, um so härter wird das Erzeugnis. Dies erklärt die Eigenschaftunterschiede, die an verschieden starken Folien des gleichen Materials beobachtet worden sind. Gleichlaufend verringert sich auch die Menge des chloroformlöslichen Anteils. Es besteht so die Möglichkeit, durch Anwendung dieser Erkenntnisse das Alter des Ausgangsproduktes zu ermitteln. H-J. Orthmann.

Stafford, W. E., **Normung von Regenerativkautschuk.** (IRI Transactions **17**, 268, 1942.)

Obgleich die verschiedenen Erzeugnisse der Fabriken über wohldefinierte Eigenschaften verfügen, besteht doch noch keine Normung nach allgemeinen Grundsätzen, so daß der Vergleich der von den verschiedenen Erzeugern hergestellten Massen untereinander nicht möglich ist. Da die Güte des Regenerates vom Ausgangsmaterial, wie Reifen, Luftschläuche usw. und vom Erzeugungsverfahren (Säure, Alkali oder Wärme) abhängig ist, so wäre bei einer Normung hierauf Rücksicht zu nehmen. Durch Angabe der Vulkanisationsfähigkeit und der physikalischen Eigenschaften eines genormten Vulkanisates und ferner dem Fremdkörpergehalt an Metall, Zellulose könnten dem Verbraucher wichtige Fingerzeige in bezug auf die Einsatzmöglichkeiten gegeben und langwierige Versuche und Enttäuschungen erspart werden. H-J. Orthmann.

Lewis, J., **Verarbeitung von Regenerativkautschuk.** (IRI Transactions **17**, 272, 1942.)

Der vulkanisierte Kautschuk zersetzt sich bei der Regenerierung in zwei Anteile, von denen der eine etwas gebundenen Schwefel enthält und chloroformlöslich ist, während der andere, den Hauptschwefelanteil enthaltend, nicht chloroformlöslich ist. Durch die Bestimmung des Verhältnisses beider Anteile läßt sich der Verlauf der Regenerierung messend verfolgen. Auch übt der bei der Wärmebehandlung zutretende Luftsauerstoff eine die Aufbereitungszeit verkürzende Wirkung aus. Zur Weiterverarbeitung passiert die regenerierte Masse einen Refiner und eine Presse. Sie haben die Aufgabe, noch nicht zerkleinerte und erweichte Brocken und Fremdkörper auszusondern. Dann kommt sie auf eine Walze, die das Material zu dünnen Fellen auswalzt, die nach dem Einstauben mit Talkum, aufgerollt werden können. H-J. Orthmann.

Goppel, M. A., und A. van Rossem, **Mitteilung über eine Röntgenuntersuchung des Kalandereffektes in Kautschukfolien.** (Physica [den Haag] **9**, 213, 1942.)

Kautschukfolien werden mit einem starken und schwachen Kalandereffekt kalandriert und die Folien anschließend mit Hilfe von Röntgenaufnahmen untersucht. Nach zweitägiger Lagerung zeigte sich noch kein Unterschied zwischen beiden Proben, aber nach 5 Wochen hatte er sich bereits herausgebildet. Die Folie mit dem starken Kalandereffekt zeigte eine bessere Struktur als die andere. Dies ist auf ein schnelleres Einspringen der stärker vorgeordneten Molekeln in die kristallinen Bereiche zurückzuführen. H-J. Orthmann.

van Nouhuys, H. L., **Bestimmung der Plastizität unvulkanisierten Kautschuks mit Hilfe eines planparallelen Plattenplastometers.** (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **61**, 165, 1942.)

Die Theorie der Plastometer zeigt, daß nur die

Werte zylindrischer Rotationsplastometer theoretisch auswertbar sind, da nur hier die Probe ausschließlich Scherungskräften unterworfen ist. Da dem Verfasser ein solcher Apparat nicht zur Verfügung stand, wurden die Versuche in einem Plattenplastometer vorgenommen und untersucht, wieweit die Ergebnisse der von Scott aufgestellten Beziehung zwischen Scherungsdruck und Scherung entsprechen. Die an rohem und mastifiziertem Kautschuk bei 70° C durchgeführten Messungen zeigen, daß die Formel von Scott nur die Form der Scherungskurve erkennen läßt. H-J. Orthmann.

Twiss, F. D., A. E. T. Neale und R. W. Hale, **Bildung von Kautschukfüllstoffen innerhalb der Mizelle.** (India Rubber J. **103**, 117, 1942.)

Versuche, die Kautschukeigenschaften durch Beimischung des Rußes in kolloidem Zustand zu verbessern, sind bisher erfolglos geblieben. Andererseits bewirkt die bereits beobachtete Reaktion von Fettsäuren mit Metalloxyden in der Kautschukphase eine besonders innige Verbindung der entstehenden Füllstoffe mit den Kautschukmolekeln. Dies macht sich in einer bedeutenden Verbesserung der Verbrauchsgüte bemerkbar. Versuche, aus Naturkautschuk und Kunstharzen den Bunatypen ähnliche chemische Verbindungen zu schaffen, zeigten bisher wenig Erfolg. Nur bei Verwendung ungesättigter Aldehyde, wie Crotonaldehyd, kam eine Reaktion zustande, wenn gleichzeitig ein Kautschukaktivator, wie schweflige Säure, zugesetzt wurde. H-J. Orthmann.

Patrikeev, G. A., und A. I. Melnikov, **Zerreißfestigkeit von Kautschukmischungen.** (India Rubber J. **103**, 138, 1942.)

Die bisherigen Prüfmethoden zur Ermittelung der Zerreißfestigkeit lassen sich in 3 Gruppen unterteilen. Gruppe I, zu der die Verfahren von Zimmerman, Evans, Heidensohn, Talalay, Marzetti, Kusov, Wright, Lefcatitis und Cotton gehören, bestimmen die Werte durch direktes Zerreißen der Probe. Zur 2. Gruppe gehören die Verfahren Goodrich-Winkelman, van Rossem und van Wijk-Busse, bei denen das Zerreißen senkrecht zur Streckrichtung erfolgt. Die hier erhaltenen Werte sind meist höher als die durch Verfahren der Gruppe I erzielten und lassen eine Beziehung zur Dehnbarkeit erkennen. Bei dem von den Verfassern angewandten Verfahren der Gruppe III wird ein Probestreifen der Länge nach aufgeschlitzt und gespannt. Bei gleichbleibender Spannung werden nun die Schenkel gespreizt. Der Winkel, bei dem sie einreißen, bildet ein Maß der Zerreißfestigkeit. H-J. Orthmann.

Gee, G., und L. R. G. Treloar, **Reaktionen zwischen Kautschuk und Flüssigkeiten. I. Thermodynamische Untersuchung des Systems Kautschuk—Benzol.** (Trans. Faraday Soc. **38**, 147, 1942.)

Es werden Gleichungen abgeleitet, die das thermodynamische Verhalten einer Kautschuk-Flüssigkeitsmischung in Beziehung zum Dampfdruck der Flüssigkeit oberhalb der Mischung setzen. Die neu entwickelten und beschriebenen Dampfdruckmeßmethoden ermöglichen es, relative Dampfdruckerniedrigungen von $2 \cdot 10^{-6}$ bis 0,997 zu messen. Aus den bei 25° C ermittelten Werten wird die Gibbssche freie Verdünnungs- und Lösungsenergie berechnet. Mit dem hieraus zu ermittelnden Temperaturkoeffizienten der Lösungswärmen und der Verdünnungsenergie lassen sich die entsprechenden Entropien errechnen. Es ergibt sich, daß die Verdünnungsenergie rund zweimal so groß wie die Verdünnungswärme und vom Molekulargewicht des Kautschuks unabhängig ist. Die molare Verdünnungswärme des Kautschuks ist so groß, daß die Mischbarkeit von Kautschuk und Benzol nur durch die anomal hohe Lösungstrophie erklärt werden kann. H-J. Orthmann.

Daynes, H. A., **Die Beeinflussung der Wasseradsorption des Hartgummis von der Art des verwendeten Kautschuks und der Vulkanisationsweise.** (J. Rubber Res. **11**, 67, 1942.)

Verschiedene Kautschukmischungen werden in einer Presse und mit Heißdampf vulkanisiert und die Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit ermittelt. Es ergab sich, daß bei der Verwendung hygroskopischen Ausgangsmaterials, wie Latex, die Wasseradsorption stark steigt. Ebenfalls wird durch die Behandlung mit Heißdampf gewöhnlicher Kautschuk so verändert, daß eine Hygroskopizität stark zunimmt. Die elektrische Leitfähigkeit ist proportional der Wasseradsorption. Der analytisch bestimmbare Wassergehalt bildet so ein Maß für die dielektrischen Eigenschaften des meist als Isolator benutzten Hartgummis. H-J. Orthmann.

Anonym, **Austauschstoffe für Kautschuklatex.** (Rubber Age [London] **23**, 69, 1942.)

Infolge des Kautschukausfalles in Ostasien muß der Latexverbrauch auf das notwendigste gedrosselt werden, da wegen seines großen Schiffsraumbedarfes (er besteht zu 60 Proz. aus Wasser) kaum mit neuen Einfuhren zu rechnen ist. Es ist möglich, ihn durch Kautschuklösungen zu ersetzen, jedoch muß zur Erreichung einer bestimmten Schichtdicke öfters getaucht werden. Ferner ist bei der Vulkanisation mit größerer Sorgfalt vorzugehen, da Latex einen viel größeren Vulkanisationsspielraum aufweist. Es besteht auch noch die Möglichkeit des Einsatzes von Kunstharzemulsionen. Den so erzeugten Überzügen mangelt es aber an Elastizität, und ferner sind die meisten hierfür geeigneten Harze so streng bewirtschaftet, daß es schwer fallen wird, größere Mengen hierfür freizubekommen. H-J. Orthmann.

Anonym, **Austauschstoffe für Kautschuklatex.** (Rubber Age [London] **23**, 90, 1942.)

In Fortsetzung des Artikels wird auf die Verfahren zur Herstellung künstlicher Latices aus Kautschuk eingegangen. Hier werden zwei Verfahren unterschieden. Bei dem einen wird der Kautschuk zunächst gelöst und zu einer Emulsion umgearbeitet, während im anderen er direkt mit Hilfe von Emulgatoren in Latex umgewandelt wird. Das Ausgangsmaterial ist Regenerativkautschuk, demgemäß ist die Festigkeit der aus solchem Latex hergestellten Filme sehr gering. In einer Tabelle sind die Werte für Mischfilme von 0—100 Proz. Regenerativlatex zusammengestellt. Die Festigkeit fällt von 0,48 kg pro qcm für 100 Proz. Naturlatex bis auf 0,07 kg pro qcm für 100 Proz. Regenerativlatex. H-J. Orthmann.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Wrana, W.-Kabel, **Über die Festigkeit und Mahlung von Papierzellstoffen.** (Papier-Fabrik. **40**, 215, 1942.)

Die Untersuchung der Einzelfaser (Nullreißlänge) gibt keinen Aufschluß über ihr Verhalten im Papier. Es muß ein Papierblatt daraus geformt werden. Dabei ist es von großer Bedeutung, wie weit vorher der

Faserstoff getrocknet worden war. Weitgehende Trocknung vermindert die Papierblattfestigkeit. Wahrscheinlich wird infolge einer Verhornung der Faserschläuche die Faserverfilzung und Adhäsion zurückgedrängt. Diese Sperrigkeit führte zu einer Verdickung (geringerem Raumgewicht) des Papiers. Papierfabriken mit eigener Zellstoffabrik erzielen deshalb gewöhnlich größere Festigkeiten der Papiere als solche, die auf halb oder ganz getrockneten Zellstoff angewiesen sind. Das macht sich besonders bei der Herstellung von Zementsackpapier bemerkbar.

[Bei Filtrierpapier ist oft Sperrigkeit erwünscht. Frost des Halbstoffes führt zu einem Austrocknen. Zum Teil ist wohl darauf die günstige Wirkung des Frosts zurückzuführen. Ref.] R. E. Lg.

Schönleber, K., **Untersuchungen über den zerstörenden Einfluß von Mikroorganismen auf verschiedenartig gelagerte künstliche Fasern.** (Zellwolle Kunstseide Seide **46**, 336 und 386, 1941.)

Zellulosefasern werden hauptsächlich durch Pilze (Aspergillus, Penicillium), Kaseinfasern durch Bakterien zerstört. Bei gestreckt gesponnenen Zellwollen mit niederem Querschnitt lassen die Pilzenzyme Feinstrukturen sichtbar werden. Parallel zur Faserungsachse schreitet der Angriff langsamer vor als senkrecht dazu. Bleichung erhöht die Widerstandsfähigkeit gegen Pilze und Bakterien. [Das Ungebleichte bietet wohl besseren Nährboden.] Reste von Cu können die Widerstandskraft erhöhen. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Wiederholt, W., Groebe-Berlin, chemische Reichsanstalt, **Korrosion der Metalle durch Bestandteile von Kunstharzpreßstoffen.** (Chem. Technik **15**, 226, 1942.)

Die aus mehreren Versuchsreihen sich ergebenden Resultate zeigen, daß bei der praktischen Verwendung der genannten Preßstoffe eine zusätzliche Korrosion, die auf die Auslaugung von nur in geringer Menge vorliegenden wasserlöslichen harzfremden Bestandteilen zurückzuführen ist, im allgemeinen nicht in Betracht kommt. D.

m) Nahrungsmittelchemie.

Haagen, E., und H. Graefe, Hygien. Inst. Univ. Straßburg, **Zur Frage der Herstellung von lebenden Trockenimpfstoffen.** (Zbl. Bakteriol. Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. I, Orig. **150**, 275, 1943.)

Zur Herstellung lebender Trockenimpfstoffe, insbesondere von Gelbfieberimpfstoffen aus Mäusegehirnen, wird ein Tiefkühl-Vakuumtrocknungsverfahren angewandt. Je ein Gehirn einer mit Gelbfiebervirus infizierten Maus wird mit 2,7 ccm aqua dest. im Mörser unter sterilen Bedingungen zerrieben. In Ampullen wird es in einem Trockeneis-Methylalkoholbad von —65° eingefroren. Evakuiert wird mit einer Leyboldschen Gasballastpumpe, bei der der freiwerdende Wasserdampf abgesaugt wird, ohne daß das Pumpenöl verdorben wird, so daß kein besonderes chemisches oder physikalisches Entfernen des Wasserdampfes zusätzlich notwendig ist. Die Temperatur des Ampulleninhalts steigt langsam von —50 auf —1° an. Nach 2 Stunden ist bei einem Endvakuum von 0,08 bis 0,01 mm Hg die Trocknung beendet, worauf die Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen wird. Der so entstehende Trockenimpfstoff ist virulent und lange Zeit haltbar. H. K.

n) Wasser.

Correns, E.-Arnsberg, **Beitrag zum Abwasserproblem der Zellstoffherstellung.** (Wbl. Papierfabrikat. **1943**, 134.)

Bei der jährlichen deutschen Zellstoffproduktion von 1,7 Millionen Tonnen geht fast die gleiche Menge organischer Kolloide (Lignine und Hemizellulose) in die Abwässer. Der Gehalt in letzteren erreicht bis 4,5 g im Liter. Obgleich sie an sich nicht giftig sind, stören sie sehr als Nährboden für Mikroorganismen, durch ihren Sauerstoffverbrauch und damit durch Hemmung der Selbstreinigung. Das alkalische Sulfat- und Natronverfahren muß die wertvollen Na-Salze wiedergewinnen und hat es deshalb leichter mit der Abwasserfrage. Aber in Deutschland wird zu 90 Proz. das Sulfitverfahren angewandt, bei dem die weit größere Verdünnung jene Wiedergewinnung nicht zuläßt. Es werden die verschiedenen Mittel besprochen, die hier teilweise Abhilfe schaffen können. Braunkohle und Steinkohle verarbeiten sich preislich so viel günstiger, daß die Erfahrungen der Kohlehydrierung in der Herstellung von Motortreibmitteln sich nicht übertragen ließen. Die allermeisten von hunderten von Verwertungspatenten haben sich praktisch nicht durchführen lassen. Das für Gerbstoff- und Leimersatzmittel Verbrauchte kann von einer kleinen Zellstoffabrik mit 50 Tonnen täglicher Produktion geliefert werden. Hier ist auch von kolloidchemischer Seite noch viel zu tun. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Gerbereichemisches Taschenbuch. Herausgegeben von Prof. Dr. A. Küntzel. **5.**, vollständig umgearbeitete Auflage. 8°. XI, 310 Seiten, mit 69 Abbildungen. (Dresden 1943, Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 12.—.

Die moderne Gerbereichemie bedient sich so mannigfaltiger chemischer, physikalischer, kolloidchemischer und biologischer Untersuchungsmethoden, daß es selbst für den Fachmann oft schwierig ist, diese zu beherrschen und gegenwärtig zu haben. Das von A. Küntzel unter Mitwirkung von zahlreichen Fachkollegen herausgegebene gerbereichemische Taschenbuch, in dem die erprobten und bewährten Untersuchungsverfahren in knapper, übersichtlicher Form zusammengestellt sind, ist deshalb schon seit Jahren zu einem wertvollen, unentbehrlichen Hilfsmittel für die Gerbereilaboratorien geworden und hat einen weit über das eigene Fachgebiet hinausgehenden Leserkreis gefunden. Nachdem die 4. Auflage bereits seit langem vergriffen ist, ist es dankbar zu begrüßen, daß nunmehr die 5. Auflage trotz der Ungunst der Zeit in völlig neubearbeiteter, wesentlich erweiterter Form erschienen ist.

In der neuen Auflage sind im Gegensatz zu den älteren nicht nur die Untersuchungsmethoden neu überarbeitet und auf den neuesten Stand der Wissenschaft gebracht, sondern es wird dem Leser auch kurz alles Wissenswerte über die in der Gerberei und den Gerbereilaboratorien benützten Stoffe und deren Verwendung bei der Lederbereitung mitgeteilt, so daß auch dem weniger erfahrenen Analytiker die Möglichkeit gegeben ist, sich rasch zu informieren. Die Einteilung und Gliederung des Stoffes ist in der neuen Auflage ungleich übersichtlicher als in den vorhergehenden. Nach einer Besprechung der wichtigen allgemeinen Untersuchungsmethoden (Maßanalyse, p_H-Messungen, eiweißchemische Untersuchungen und bakteriologisch-histologische Untersuchungsmethoden) folgen die speziellen Prüfungsverfahren nach dem

Gang der Lederherstellung, angefangen mit der Untersuchung und Beurteilung des Gebrauchswassers bis zur Prüfung des fertigen Leders. Durch Abbildungen und zahlreiche Tabellen, die nicht am Ende des Buches, sondern jeweils an den betreffenden Stellen im Text eingefügt sind, sowie durch Literaturhinweise wird die Benützung des Buches wesentlich erleichtert.

Besonders zu erwähnen ist der Abschnitt über die Untersuchung und Beurteilung der pflanzlichen Gerbstoffe, in dem mit Rücksicht auf den weniger erfahrenen Leser eine allgemeine Charakteristik der verschiedenen Gerbstoffe gegeben wird und die in den letzten Jahren gesammelten Erkenntnisse ihren Niederschlag gefunden haben. Die Ligninextrakte und synthetischen Gerbstoffe sind ihrer Bedeutung entsprechend in besonderen Kapiteln behandelt. Auch in dem Abschnitt über mineralische Gerbstoffe ist manches Neue hinzugekommen, namentlich in bezug auf die Eisen-, Aluminium- und Phosphatgerbung. Übersichtlicher angeordnet als bisher und auf das für den Gerbereichemiker Notwendige beschränkt sind die Abschnitte über die Fettstoffe sowie Appreturmittel, Deckfarben und Lacke. Die Lederprüfung ist durch die Untersuchung der Lagerbeständigkeit von Leder ergänzt worden. Außerdem ist diesem Kapitel eine Übersichtstabelle beigegeben, der die Mindestanforderungen zu entnehmen sind, welche an pflanzlich gegerbtes Leder zu stellen sind.

Die Aufgabe, welche sich der Verfasser gestellt hat, das Taschenbuch, welches übrigens in einem etwas größeren, weniger handlichen Format erscheint als die bisherigen Auflagen, zu einem wirklichen Laboratoriumsbuch für den Gerbereichemiker zu machen, kann voll und ganz als gelöst bezeichnet werden. A. Miekeley (Dresden).

Theoretische Chemie. Eine Einführung vom Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre. Von Prof. Dr. phil. K. Lothar Wolf. Teil 3: Das gebundene Molekül. Gr. 8°. 243 Seiten, mit 75 Abbildungen. (Leipzig 1943, Joh. Ambr. Barth.) Preis kart. RM 12.—.

Verfasser und Verlag ist es geglückt, dieses Werk, dessen 1. Teil im Frühjahr 1941 erschien, trotz der schwierigen Zeitumstände im Sommer 1943 mit dem 3. Teil abzuschließen. Dieser ist betitelt „Das gebundene Molekül" und behandelt im Stück I „Erscheinungen und Erscheinungsformen" und im Stück II, „Beispielhafte Erweiterung" genannt, A. Ionen in Flüssigkeiten und B. Moleküle in Grenzflächen.

Als gut gelungene Erläuterung dessen, was dem Verfasser als theoretische Chemie „vom Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre" vorschwebt, ist Stück I zu bezeichnen, welches einen interessanten Überblick über die zwischenmolekularen Beziehungen in Gasen und Flüssigkeiten und Teilgebiete des festen Zustandes (mitbearbeitet von C. Weygand) gibt. Stück II zeigt, wie Verfasser bemerkt, an „zwei von vielen möglichen Beispielen, wie die in den vorangehenden Stücken gewonnene Erkenntnis der Durchdringung einzelner Spezialgebiete dienstbar zu machen ist". Hier ist namentlich der von H. Dunken mitbearbeitete Abschnitt über Moleküle in Grenzflächen als bei aller Kürze neuartiger und lehrreicher Überblick über dieses Gebiet hervorzuheben.

Als der Verfasser am Beginn seines Werkes das anspruchsvolle Ziel aussprach, der Nernstschen „Theoretischen Chemie vom Standpunkt der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik" eine ähnlich fundamentale Darstellung zur Eröffnung eines neuen Weges in unsere Wissenschaft gegenüberzustellen, wird wohl jeder Leser ein vollständigeres, nicht nur Beispiele herausgreifendes und große Gebiete kaum berührendes Werk erwartet haben. Daß dieses nicht geschaffen wurde, daran dürften weitgehend die besonderen Arbeitsbedingungen und -beanspruchungen des Krieges die Schuld tragen. In Ansehung dessen muß man dem Verfasser dankbar sein, daß er den Versuch trotzdem gewagt hat, und ihm wünschen, daß ihm eine spätere Auflage die Möglichkeit einer Vollendung seiner Absicht gewähre. H. Ulich (Karlsruhe).

Anleitung und Protokollbuch für ein kleines physikalisches Praktikum. Von Prof. Dr. E. G. Steinke-Freiburg i. Br. Gr. 8°. VII, 276 Seiten, mit 132 Abbildungen. (Dresden 1943, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 11.—.

Das Buch ist aus den Erfordernissen des Unterrichtsbetriebes im Physikalischen Institut der Universität Freiburg entstanden. Der Verfasser hat ein zweisemestriges, zweistündiges Praktikum eingerichtet, das die Studenten neben der zweisemestrigen physikalischen Grundvorlesung besuchen sollen. Es ist so gestaltet, daß der jeweils behandelte Stoff im engsten Zusammenhang mit dem gerade in der Vorlesung besprochenen Gebiete steht. Diese enge Kopplung bedingt die Eigenart des Praktikums und des zugehörigen Anleitungsbuches.

Das Buch behandelt den Stoff von 26 Praktikumstagen. Es sind in der üblichen Weise alle Gebiete der Physik berücksichtigt. Zuerst sind immer die allgemeinen physikalischen Gesichtspunkte erläutert, dann folgt die spezielle Formulierung der Aufgabe, daran schließen sich Darlegungen über die Durchführung der Messungen, und schließlich sind — was für das Buch besonders charakteristisch ist — ausführliche Schemata eingedruckt, in die der Student seine Meßergebnisse eintragen soll. Auf diese Weise wird er zu einer vollständigen und übersichtlichen Protokollierung seiner experimentellen Ergebnisse erzogen.

Das Buch wird natürlich in erster Linie dort am Platze sein, wo ein entsprechender Kursus gehalten wird, aber auch in etwas anders gestalteten Praktika wird man es den Studenten aller Fachrichtungen empfehlen können. M. Czerny (Frankfurt a. M.).

Handbuch der chemisch-technischen Apparate, maschinellen Hilfsmittel und Werkstoffe. Ein lexikalisches Nachschlagewerk für Chemiker und Ingenieure. Unter Beihilfe zahlreicher Mitarbeiter herausgegeben von Dr. A. J. Kieser. Lieferung 16—19. (Berlin 1940—42, Verlag Julius Springer.)

Die anzuzeigenden Lieferungen bringen die Stichworte „Schleudern" bis „Waagen". Für den Kolloidchemiker bringen diese Lieferungen weniger als die vorhergehenden. Gut geschrieben ist das Kapitel „Schleudern" (Möhrle) und „Schutzüberzüge" (Rabald). Sehr zu begrüßen ist, daß der Leser auch bereits etwas über Schwingmühlen findet, wenn er auch gerne mehr darüber erfahren würde. J. Reitstötter (Berlin).

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32 — Fernruf: Dresden 31001 — Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

November 1943

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Agde, Georg, Prof. Dr., Darmstadt, Roquetteweg 4.

Tagesnachrichten

Berlin. Dr. P. Baumgarten, apl. Prof. für Chemie an der Universität, ist am 18. August im Alter von 46 Jahren gestorben.

Dr.-Ing. habil. E. Brüche, Direktor im Forschungsinstitut der AEG, erhielt unter Ernennung zum Honorarprofessor einen Lehrauftrag für Physik, insbesondere Elektronenphysik, an der Universität Berlin.

Doz. Dr. phil. habil. B. Drews, Abteilungsleiter am Institut für Gärungsgewerbe und Stärkefabrikation der Universität Berlin, wurde zum apl. Professor ernannt

Honorarprofessor Dr. E. Lühder, Leiter des Forschungsinstituts für Technologie der Brennerei und Spiritusverwertung an der Universität Berlin, starb am 30. August im Alter von 64 Jahren.

Am 20. Oktober feierte H. Plauson, bekannt durch seine langjährigen Untersuchungen über Konstruktion und Leistungen von Kolloidmühlen, seinen 70. Geburtstag.

Staatsrat Dr. W. Schieber, Leiter der NSBDT.-Reichsfachgruppe Chemie, Chef des Rüstungslieferungsamtes im Reichsministerium für Bewaffnung und Munition, Vorsitzender des Vorstandes der Thüring. Zellwolle AG., erhielt das Ritterkreuz zum Kriegsverdienstkreuz.

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung* !

Darmstadt. Prof. Dr.-Ing. G. Jayme, Leiter des Instituts für Zellulosechemie und des Instituts für Zellstoff- und Papierchemie der Technischen Hochschule Darmstadt, wurde die Alexander-Mitscherlich-Denkmünze des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure für seine Verdienste um die Zellulose- und Faserstoff-Forschung verliehen.

Direktor G. Lucas, Berlin, Vorsitzender des Fachausschusses Kunst- und Preßstoffe beim VDI., wurde von der Technischen Hochschule Darmstadt zum Ehrensenator ernannt.

Dresden. Dr.-Ing. habil. A. J. Steinorth, Zwickau, wurde unter Verleihung der Lehrbefugnis für das Sonderkapitel der technischen Chemie an der Technischen Hochschule Dresden zum Dozenten ernannt.

Halle. Dr. rer. nat. habil. G. Schenck, Assistent am Chemischen Institut der Universität Halle, wurde zum Dozenten für Chemie ernannt.

Heidelberg. Doz. Dr.-Ing. habil. R. Linke, Universität Heidelberg, wurde beauftragt, über „Die chemische Industrie, ihre Verfahren und ihre Bedeutung im In- und Ausland" zu lesen.

Marcel Melliand, Begründer, Herausgeber und Verleger der Melliand-Textilberichte, Heidelberg, ist am 10. Oktober verstorben.

Dr. phil. habil. K. Wallenfels, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, wurde zum Dozenten für Chemie ernannt.

Innsbruck. Dr. F. W. M. Henze, emerit. Prof. für Biochemie an der Universität Innsbruck, beging am 28. August seinen 70. Geburtstag.

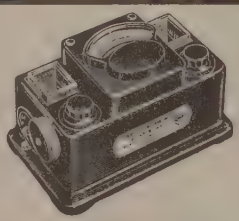
Karlsruhe. Dr. Werner Heimann, Dauborn, wurde mit der Leitung des Instituts für Lebensmittelchemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe beauftragt.

Königsberg. Doz. Dr. phil. habil. H. W. Gonell, Königsberg, Direktor des Werkstoffprüfungsamtes der Provinz Ostpreußen, Vorsitzender der Arbeitsgruppe für Baustoff- und Silikatchemie des VDCh, wurde zum apl. Professor für Chemie und Technologie der Baustoffe ernannt.

Mülheim (Ruhr). Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Franz Fischer, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr), hat am 1. Oktober die Leitung des Instituts niedergelegt.

Wien. Reg.-Rat Dr. O. Hoyer, Wien, Abteilungsleiter an der Staatlich-chemisch-pharmazeutischen Untersuchungsanstalt und Lehrer der Praktikanten der Pharmazie, wurde zum Honorarprofessor ernannt.

Zürich. Prof. Dr. E. Bauer, emerit. Professor für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule, feierte am 4. August seinen 70. Geburtstag.



Licht-elektrische Kolorimeter

Universal-Kolorimeter
bereits 1000fach bewährt · Völlig objektive Arbeitsweise
Meßwert am Zeigerinstrument sofort ablesbar — Höchste Empfindlichkeit · Meßbereich von 0,1—100 % Absorption
Neues Modell III mit Multiflex-Galvanometer

Praktische Zusatzgeräte
Reagensglaseinsätze und Durchlaufküvette für Serienmessungen · Quecksilber- und Natriumlampe für monochromatische Messungen · Spannungsgleichhalter

Spezialausführungen:
Durchfluß-Kolorimeter, Fluoreszenz-Kolorimeter, Spektralphotometer und Eintauch-Kolorimeter

Verlangen Sie unsere neue Kolorimeterbroschüre

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE
Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14—18
Fernruf: 85 08 88

Bölo-K
ALKALIFREI

G.V.

Bölo-K

markenpflichtig

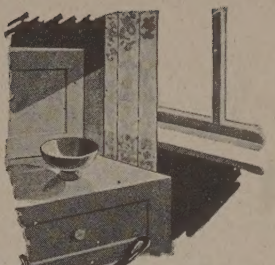
das hautschonende Reinigungsmittel in Stückform

für berufsgefährdete u. geschädigte Haut

Wegen Bezugsmöglichkeiten bitten wir anzufragen

Hersteller:

Cirine-Werke Chemnitz



Die Sonne ist nicht immer unser Freund!

Lackierte Möbel sollen nicht allzu starker Sonnenbestrahlung ausgesetzt werden, aber Licht- und andere Witterungseinflüsse lassen sich niemals ganz ausschalten. Daher verwendet man für hochwertige, körperreiche Holzlacke vorteilhaft die hochstabilen

Collodiumwollen und Nitrozellstoffe

Typen E 375, E 400, E 510, E 620 u. a.

deren Widerstandsfähigkeit sich erwiesen hat. Denken Sie daran bei Aufstellung Ihres neuen Fabrikationsplanes.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Frankfurt (Main)

E. Merck

Dies ist die Unterschrift von Emanuel Merck, der 1827 die Chemische Fabrik gleichen Namens gründete. Dieser Namenszug bürgt für Reinheit und höchste Zuverlässigkeit aller Arzneimittel, Chemikalien und Hilfsstoffe, die aus dem Darmstädter Werk in die Welt hinausgehen.

PIKROLONSÄURE

Kahlbaum

Reagens auf Alkaloide und andere N-Verbindungen

LUD. KNORR: Ber. dtsch. Chem. Ges. 1897 (30) S. 914

1

Wie alle Reagenzien

Kahlbaum

in bewährter Reinheit

SCHERING A.G. BERLIN

Demnächst beginnt zu erscheinen:

Fortschritte der physikalischen Chemie

herausgegeben von

Dr. P. Harteck
o. Prof. und Direktor des Inst. für physikal. Chemie der Universität Hamburg

Dr. H. Ulich
o. Prof. u. Dir. d. Institutes für physik. Chemie u. Elektroch. der T. H. Karlsruhe i. B.

Zweck und Ziel der Sammlung:

Nach zusammenhängenden, kurzen, kritischen und zukunftsweisenden Fortschrittsberichten auf dem Gebiet der reinen und angewandten physikalischen Chemie besteht zweifellos ein Bedürfnis. Monographien und Handbücher vermögen dieses nicht ausreichend zu befriedigen, auch nicht Einzelabhandlungen in Zeitschriften.

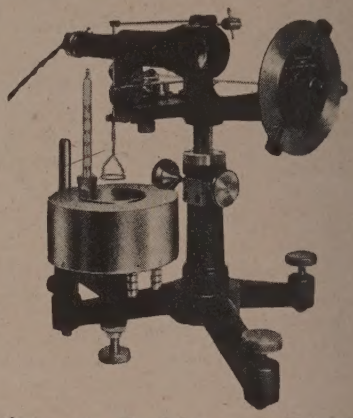
In dieser neuen Sammlung von Einzelarbeiten werden Berichte aus allen Gebieten der physikalischen Chemie erscheinen, die berufene Fachleute über die Fortschritte ihres Arbeitsgebietes in für weitere Kreise der chemischen und physikalischen Wissenschaft und Praxis sowie der Nachbarwissenschaften verständlicher und anregender Weise erstatten.

Die Bändchen erscheinen zwanglos je nach Bedarf in verschiedenem Umfang. Jedes Bändchen ist einzeln käuflich. — Nähere Mitteilungen folgen.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

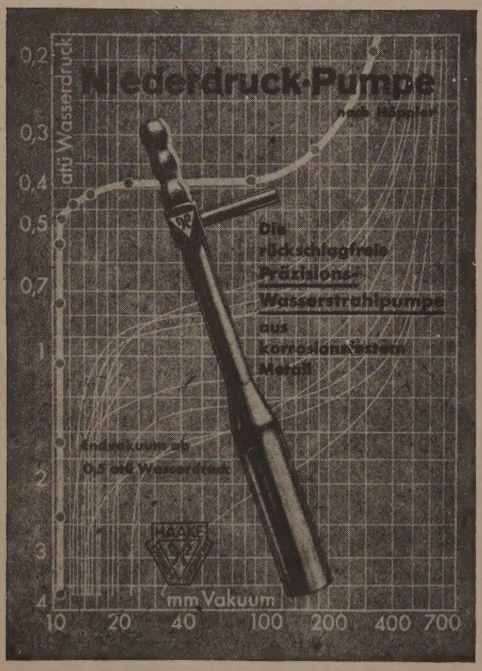
Interfacial-Tensiometer

nach Lecomte du Nouy
Neues verbessertes Modell n. Dr. Fr. Seelich



Prüfung von Emulgier- und Netzmitteln
Nachweis von Oxydations- und Polymerisationsvorgängen

A. Krüss · Hamburg 39b
Optisch-mechanische Werkstätten
Inh. Dr. Paul Krüss — Gertigstraße 31



Gebrüder Haake, Fabrik wissenschaftl. Apparate, Post Hermsdorf b. Dresden

Die Chemie des Thiophens

Von

Dr.-Ing. **Wilhelm Steinkopf**
em. o. Professor an der Techn. Hochschule Dresden

VIII, 232 Seiten, mit 1 Abbildung. (1941)
RM 18.—, geb. RM 19.50

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 53)

Der Verfasser legt die Ergebnisse seiner 30jährigen „Studien in der Thiophenreihe", meisterhaft dargestellt, in gedrängter Kürze übersichtlich und klar zusammengefaßt, vor, in welche er alle übrigen inzwischen veröffentlichten und in zahlreichen Einzelberichten verstreuten neuen Tatsachen des ganzen Gebietes eingeflochten hat. Man ist angesichts dieses Überblickes erstaunt über die Fülle an neuem Material, welches wir in erster Linie den eigenen Arbeiten des Verfassers verdanken .... Sowohl die Studierenden als auch alle in der Technik stehenden an der Thiophenchemie interessierten Chemiker werden das Erscheinen dieses Buches, für welches sich jedes Wort der Empfehlung erübrigt, dankbar begrüßen. ***Die Chemie***

... mit der Gründlichkeit eines Beilstein zusammengestellt, so daß es in der vortrefflichen Übersicht für jeden, der sich auf diesem interessanten Sondergebiet der synthetisch-organischen Forschung orientieren oder einarbeiten will, wertvolle Dienste leisten wird. ***Korrosion und Metallschutz***

Verlag von Theodor Steinkopff
Dresden und Leipzig

CONDUX-MÜHLEN

Für das Laboratorium, für den Betrieb

vermahlen — zerfasern

— trocken oder naß — weiche, zähe spröde u. elastische Stoffe aller Art

ZERKLEINERUNGS-MASCHINEN
Ing Karl Behnsen & Co.

Anfragen sind an den Verlag der Kolloid-Z. zu richten.

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** Innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen i. Geschäftsbedingg.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko! B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale. C.) **EINZUG von FORDERUNGEN!**
„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

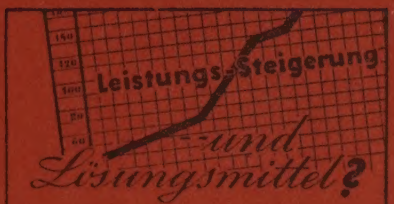
Bitte
beziehen Sie sich bei Bestellungen u. Anfragen auf die
Kolloid-Zeitschrift

Unsere

Oxalfone

die bewährten oberflächenaktiven Mittel für die Faserveredlung und andere Zwecke

RUDOLF & CO. CHEMISCHE FABRIK
ZITTAU • WARNSDORF SUDETENLAND



-und Lösungsmittel?

Hautschädigungen durch Lösungsmittel (Benzin, Petroleum, Äther, Alkohol, Terpentin usw.) verhindern oft die erstrebte Leistungssteigerung durch den Ausfall an Arbeitsstunden.

Wirksamen Schutz gegen die meisten Lösungsmittel gewährt die Hautschutzsalbe

Blankonin

Carl Blank, Bonn Rh., Chem.-pharm. Abtlg.

Viskosität der Kolloide

Von Dr.-Ing. **W. Philippoff**
Forschungslaboratorium Prof. Dr. Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem

XV, 453 Seiten, mit 254 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (1942)
Preis RM 45.—, geb. RM 47.—

(Handbuch der Kolloidwissenschaft, Bd. 9)

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
DRESDEN UND LEIPZIG

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-PRESSLER

für alle photoelektrischen **Untersuchungen** und **Forschungsarbeiten** in der *Chemie*

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit

SPEZIALTYPEN
FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM

INFRAM G.m.b.H.
LEIPZIG C 1

Ernst Pascherz
und
Berthold Polack
PB 80

Gesellschaft m. b. H.

BERLIN

Fernsprecher: Berlin 765357

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner
Extrakteure

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu extrahieren, einzudampfen, zu kristallisieren, zu imprägnieren, zu trocknen, dann wenden Sie sich wegen der erforderl. Apparate an uns. Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich

Kolloidmühle für n = 18000 mit Riemenantrieb.

HELLIGE OSMOMETER

nach Dr. G. V. Schulz

zur Bestimmung des Molekulargewichtes makromolekularer Stoffe mit Molekulargewichten über 5000, wie Zellulosederivate, Stärke, Glykogen, Polystyrole, Kunststoffe, Kautschuk usw.

Verlangen Sie Liste 24 os

F. HELLIGE & Co.
Freiburg i. Br.

Fabrik wissenschaftlicher Apparate

Hautschäden bedeuten

Arbeitsminderung
Arbeitsunfähigkeit
Leistungsausfall

sie werden verhindert

durch

Praecutan 1941

das schwachsaure Therapeutikum

Hautschonendes, quellungsfreies Tiefenreinigungsmittel

Vom Ausschuß zur Verhütung gewerblicher Hauterkrankungen (gemeinschaftlicher Ausschuß des Amtes Gesundheit u. Volksschutz der DAF. und der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz) empfohlen

Weitere Einzelheiten durch die Alleinhersteller:
Chemische Fabrik Stockhausen u. Cie.
Krefeld

Höchste Feinst-Zerkleinerung bis 1/1000 mm

6-Ltr.-Labor-Schwingmühle

Schwingmühle ‚Vibratom'

D. R. Patente
Ausl.-Patente

Wir liefern: Eingefäßmühlen von 50, 125 und 250 Liter Nutzinhalt. Außerdem fertigen wir für Versuchszwecke die Labor-Schwingmühle von 0,3 Liter Nutzinhalt an

Verlangen Sie unsere Druckschriften!

SIEBTECHNIK
GMBH · MÜLHEIM-RUHR